



ISSN 0869-5733

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

МЕТАЛЛЫ

2023 **4**



МЕТАЛЛЫ

научно - технический журнал

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Зав. редакцией Л.А.Левченкова

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

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

МЕТАЛЛЫ

№4

ИЮЛЬ—АВГУСТ • 2023

Журнал основан

в январе 1959 года.

Выходит 6 раз в год

Москва • „ЭЛИЗ“

Москва • ООО „Объединенная редакция“

СОДЕРЖАНИЕ

- Локшин Э.П., Тареева О.А. Переработка титано-магнетитового концентрата методом сорбционной конверсии 3
- Линников О.Д., Китай А.Г., Битков Г.А. Об образовании настывей при автоклавном окислительном выщелачивании концентратов упорных сульфидных золотосодержащих руд 12
- Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Рыбальченко Г.В., Табачкова Н.Ю., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Тарытина И.Е., Пруцков М.Е., Огарков А.И., Рааб А.Г., Бочвар Н.Р., Добаткин С.В. Влияние равноканального углового прессования и последующего старения на структуру и механические свойства сплавов Al-Mg₂Si с добавками переходных металлов 22
- Боровицкая И.В., Демин А.С., Комолова О.А., Латышев С.В., Масляев С.А., Михайлова А.Б., Монахов И.С., Морозов Е.В., Пименов В.Н., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Логачев И.А., Матвеев Е.В. Влияние импульсных пучково-плазменных воздействий на структурные характеристики и механические свойства поверхностного слоя в сплаве Инконель 718 34
- Гейдаров А.А., Бабаева П.Г., Гулиева А.А., Алышанлы Г.И., Джаббарова З.А. Исследование адсорбции фосфат-ионов из алюминатных растворов наноккомпозитом Fe-AU 43
- Баных И.О., Ашмарин А.А., Бецофен С.Я., Лукин Е.И., Севальнев Г.С., Блинов Е.В., Александров А.А. Исследование влияния степени деформации при испытаниях на растяжение на текстуру, фазовый состав и остаточные напряжения в α - и γ -фазах стали ВНС9-Ш 50
- Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Сметанина К.Е., Табачкова Н.Ю. Исследование прочности, релаксационной и коррозионной стойкости ультрамелкозернистой аустенитной стали 08X18H10T, полученной методом РКУ-прессования. I. Исследование микроструктуры и прочности 60
- Севальнёв Г.С., Дружинина М.Э., Вознесенская Н.М., Романенко Д.Н., Самойлова И.И., Кадыров Р.У. Структурные изменения поверхностных слоев при испытании на изнашивание высокопрочной аустенитной стали ВНС-53 76
- Устюхин А.С., Зеленский В.А., Миляев И.М., Алымов М.И., Ковалев Д.Ю., Шустов В.С. Исследование магнитных гистерезисных свойств изотропных магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co, легированных вольфрамом 82
- Бровман Т.В. Исследование прокатных холодильников при конвективном теплообмене 90
- Шелест Анатолий Ефимович (к 90-летию со дня рождения) 95

УДК 66.081:549.731.14

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТитОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

©2023 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева — обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
E-mail: Lokshin.ep@gmail.com*

*Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.
После доработки 30 марта 2023 г. принята к публикации 13 апреля 2023 г.*

Предложена и обоснована гидрометаллургическая технология переработки титаномagnetитового концентрата. Она включает разложение концентрата в низкоконцентрированном серно-кислом растворе в присутствии сульфокатионита в H^+ -форме с переводом основной части металлов титаномagnetитового концентрата в сорбент и получением обогащенного ильменитом остатка, десорбцию металлов из насыщенного сульфокатионита 5M раствором хлорида натрия, дробное гидролитическое осаждение и отделение гидроксида титана, обогащенного ванадием гидроксида железа, чистого гидроксида железа и смеси гидроксидов железа и марганца, регенерацию сульфокатионита. Определены оптимальные параметры проведения отдельных процессов. В технологии практически не расходуется серная кислота и не образуются жидкие отходы.

Ключевые слова: титаномagnetитовый концентрат; гидрометаллургическая переработка.

Титаномagnetиты — ценное сырье для получения титана и ванадия [1]. Для переработки титаномagnetитов с низким содержанием титана в промышленности используется пирометаллургическая технология. Для переработки титаномagnetитов с повышенным содержанием титана исследуются гидрометаллургические методы [2—5]. Предлагаемые подходы имеют общие недостатки — сложность и недостаточную эффективность разделения титана, ванадия и железа, значительный расход используемых для разложения титаномagnetита реагентов (серной или соляной кислот, фторида аммония и его смеси с фтористоводородной кислотой) и, как следствие, образование значительного коли-

чества требующих утилизации солевых растворов.

Задачей работы являлась разработка свободной от перечисленных недостатков эффективной гидрометаллургической комплексной технологии переработки титаномagnetитового концентрата.

Методика и материалы экспериментальной части. Методика исследований по кислотному разложению титаномagnetитового концентрата аналогична описанной ранее [6].

В настоящем исследовании использовали титаномagnetитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро» (состав приведен в табл. 1), сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298—74) и реактивы квали-

Таблица 1

Содержание основных компонентов, мас.%, в титаномagnetитовом концентрате

Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
0,55	0,49	0,23	1,68	0,009	1,19	0,61	40,5
Fe ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	V ₂ O ₅
34,5	0,0019	0,083	1,48	15,0	0,007	0,00084	0,54
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅
0,032	0,0035	0,022	0,0074	0,016	0,00174	0,00015	0,076

фикации х.ч.: серную кислоту (ГОСТ 4204—77), натрий хлористый (ГОСТ 4233—77), натрий азотнокислый (ГОСТ 4168—79). Растворы H_2SO_4 концентрацией 2—8 мас.% готовили разбавлением исходной кислоты дистиллированной водой.

Крупность частиц титаномагнетитового концентрата не превышала 0,07 мм. При допущении, что железо будет сорбироваться в виде катиона Fe^{3+} , а титан — в виде катиона TiO^{2+} , в 1000 г титаномагнетитового концентрата содержится 40 г-экв катионов.

Рентгенофазовым анализом (рентгеновский дифрактометр SmartLab Studio II RIGAKU, Япония) найдена одна фаза — $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,173}\text{Ti}_{0,54})\text{O}_4$. Однако титаномагнетит Хибинского массива может содержать микрозерна ильменита FeTiO_3 , ульвошпинели Fe_2TiO_4 , дититаната железа FeTi_2O_5 [7].

Исследовавшийся для разложения концентрата метод сорбционной конверсии [8] предусматривает процесс в слабокислых растворах. В работе использовали растворы серной кислоты. При выборе интервала ее концентраций учитывали, что в растворах с концентрацией серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 0,5$ М доминируют катионные формы. Повышение $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ способствует образованию электронейтральных и анионных сульфатных комплексов на основе титанил-иона [9, 10].

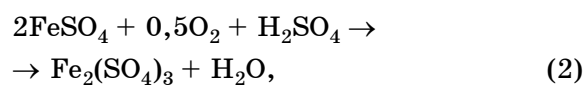
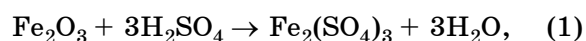
В слабокислых растворах переход титана в раствор может быть осложнен его гидролизом с осаждением на поверхности зерен титаномагнетита анатаза или рутила, затрудняющих доступ кислоты к кристаллам минерала. Повышение концентрации кислоты препятствует гидролизу и, как следствие, образованию таких отложений, но будет препятствовать сорбции катионов металлов сульфокатионитом.

Магнетит слаборастворим в низкоконтентрированных сернокислых растворах, но растворимость возрастает при повышении температуры. По данным [11] при температуре 30 °С в 0,26 М растворе H_2SO_4 (2,5 мас.%) за 1 ч концентрация железа в растворе достигала 0,3 г/л при 30 °С и 1 г/л при 50 °С. Для титаномагнетитов, характеризующихся разным содержанием TiO_2 , данных не найдено.

В работе [12] сообщалось, что термическое окисление при температуре 700 °С содержащегося в ильмените Fe^{2+} до Fe^{3+} облегчает селективное выщелачивание железа, причем образуются гематит и рутил, а при

температурах 900—1050 °С — псевдобрукит и рутил. По зависимости изменения массы от температуры термической обработки исследовавшегося концентрата найдено, что наиболее эффективно окисление проходит при температуре 700—800 °С. Однако прокаленный при этих температурах концентрат разлагался хуже, чем исходный. В дальнейшей работе использовали непрокаленные концентраты.

Теоретический расход α кислоты рассчитывали при допущении, что при сернокислотном разложении образуются $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и TiOSO_4 по реакциям:



Хотя в титаномагнетите значительная часть железа присутствует в двухвалентной форме, полагали, что при разложении в воздушной атмосфере будет проходить реакция (2). Поэтому теоретические расход сорбента β и степень заполнения его сорбционной обменной емкости (COE) γ рассчитывали при допущении, что сорбируются TiO^{2+} и Fe^{3+} , хотя титан мог сорбироваться и в виде катиона TiOOH^+ .

Использовавшееся отношение объема кислотного раствора к массе концентрата Ж:Т изменяли в пределах 30—40. Такой объем жидкой фазы гарантировал полное погружение сорбента в жидкую фазу.

Исследовали влияние условий проведения процесса сорбционной конверсии на его эффективность, которую оценивали по величине убыли массы Δm . Длительность процесса составляла 6 ч. Сравнение экспериментально определенных концентраций железа и титана в растворе с оцененными по величине Δm возможными концентрациями (табл. 2) подтверждает, что основная часть обоих элементов при всех исследованных условиях поглощалась сорбентом. Увеличение длительности процесса на результат не влияло. Из данных табл. 2 также следует, что повышение концентрации серной кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ от 2 до 4 мас.% интенсифицировало процесс разложения. При дальнейшем увеличении $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 8 мас.% эффективность разложения снижалась даже при увеличении расхо-

Таблица 2

**Зависимость эффективности разложения титаномагнетитового концентрата
от условий сорбционной конверсии**

Опыт	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж:Т	α , %	t , °С	β , %	Δm , %	γ , %	Концентрация в растворе, мг/л			
								эксперимент		расчет по Δm	
								Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	2	30	30	80	225	49,0	19,0	Н.а.*	Н.а.	12984	2446
2	2	40	40	80	270	52,8	17,1	80	41,5	10494	1977
3	3	30	45	80	225	57,6	22,4	Н.а.	Н.а.	15263	2875
4	3	40	60	80	270	54,0	17,5	64	50	10732	2022
5	3	30	45	100	135	66,3	43,8	Н.а.	Н.а.	17570	3311
6	4	30	60	50	225	13,5	5,3	Н.а.	Н.а.	3578	674
7	4	30	60	80	225	71,2	27,7	200	122	18868	3555
8	4	30	60	100	112	76,0	59,1	Н.а.	Н.а.	20140	3795
9	4	30	60	100	225	83,3	32,4	515	146	22088	4160
10	5	30	75	80	270	66,6	21,6	Н.а.	Н.а.	17648	3325
11	6	30	90	80	270	60,3	19,5	320	143	15980	3011
12	6	40	120	100	270	75,0	25,6	1110	408	14906	2809
13	8	40	160	100	225	52,0	16,8	Н.а.	Н.а.	10335	1947

*Н.а. — не анализировали.

дов β и α . Это объясняется тем, что увеличение $C_{H_2SO_4}$ затрудняет сорбцию катионов из раствора, а повышение их концентрации в растворе сверх определенного предела препятствует растворению титаномагнетита. Таким образом, в диапазоне $C_{H_2SO_4} = 2—4$ мас. % полнота процесса лимитировалась скоростью разложения титаномагнетита, а в диапазоне $C_{H_2SO_4} = 5—8$ мас. % — сорбцией. Увеличение расхода кислоты и сорбента при прочих равных условиях не приводило к увеличению степени разложения (сравни опыты 1 и 2, 3 и 4).

Повышение температуры усиливало разложение титаномагнетитового концентрата. Так, при 50 °С и прочих равных условиях убыль массы составила лишь 13,5% (опыт 6), а при 100 °С — 83,3% (опыт 9).

Разложение титаномагнетита не лимитировалось сорбцией или нехваткой кислоты, так как при увеличении расходов сорбента и кислоты в 2 раза степень разложения концентрата повышалась лишь незначительно (опыты 8 и 9).

В табл. 3 приведено распределение основных компонентов титаномагнетитового концентрата между полученными продуктами при его сорбционной конверсии в растворе 4 мас. % H_2SO_4 при температуре 100 °С, а в табл. 4 — состав полученных маточных растворов и твердых остатков.

При наиболее благоприятных условиях (опыт 9) извлечение в сорбент составило (отн. %): Fe 88, Ti 68,2, V 86,6, Co 87,8, Ni 96,5, РЗЭ 65. В полученных при 80 °С маточных растворах при увеличении $C_{H_2SO_4}$ с 4 до 6 мас. % концентрация железа и титана возрастала соответственно в 1,6—1,94 и 1,17—1,62 раза.

Максимальная степень нейтрализации серной кислоты содержащимися в маточных растворах катионами не превышала 0,2 отн. %. Так как концентрация кремнезема слишком мала, чтобы вызывать гелирование раствора, возможность многократного использования сернокислого раствора для разложения титаномагнетитового концентрата сомнений не вызывает.

Таблица 3

Извлечение в сорбент основных компонентов титаномагнетитового концентрата при сорбционной конверсии в сернокислом растворе опыта 9

Продукт	Степень извлечения, %							
	Fe	Ti	Mn	V	Co	Ni	Sc	ΣTr
Сорбент	88,0	68,2	63,1	86,6	87,8	63,0	87,7	65,0
Остаток	10,0	28,8	34,3	8,2	10,1	11,4	5,8	33,6
Раствор	1,9	2,9	2,6	5,2	2,1	25,6	6,5	1,4

Таблица 4

Содержание металлов (в пересчете на оксиды) в маточном растворе (мг/л) и остатке (мас.%) в опыте 9

Продукт	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
Раствор	20	3,6	4,9	19,7	10,3	4,24	0,04	0,38
Остаток	1,57	0,17	0,52	3,12	2,45	1,23	0,00066	0,167
Продукт	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	CoO	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅
Раствор	515	216	146	9,35	0,16	0,02	0,0072	12,5
Остаток	47,7	Н.а.	25,9	0,27	0,013	0,00054	0,00108	0,66

При использовании растворов, содержащих 4—6 мас.% H₂SO₄, COE = 27,7—32,4%. При этом в 1 л сорбента содержалось 11,4—14,0 г Fe₂O₃ и 1,65—2,04 г TiO₂. Как видно из данных табл. 2, COE возросла с 32,4 до 59,1% при уменьшении расхода сорбента β в 2 раза, при этом степень разложения концентрата уменьшилась на 7,3% (см. опыты 8 и 9).

В остатках содержание составляло, мас.%: TiO₂ 19,3—25,9; MnO 1,71—2,45; Fe₂O₃ 72,2—47,7; V₂O₅ 0,49—0,27; CoO 0,014—0,012; Sc₂O₃ ≤ 0,001. По сравнению с исходным титаномагнетитом остатки обеднены железом и в меньшей степени ванадием, обогащены титаном и марганцем.

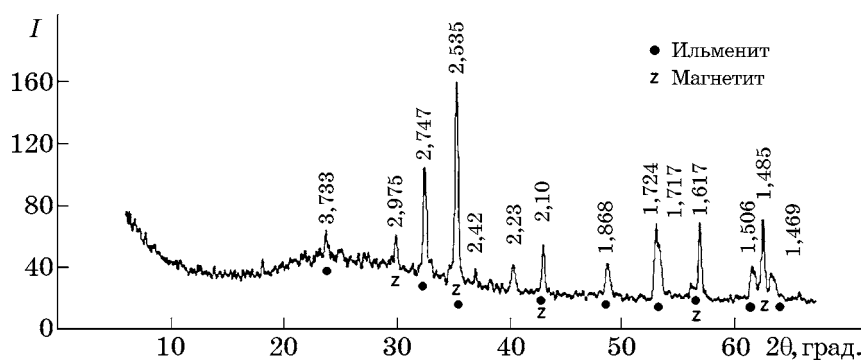
При повторной сернокислотной обработке обогащенные титаном остатки разлага-

лись значительно хуже, чем исходный концентрат. Так, при обработке в течение 6 ч (условия обработки: C_{H₂SO₄} = 3 мас.%, α = 45%, β = 225%, температура 100 °С) остатков опытов, в которых Δm = 70%, разложилось лишь 29% продукта. По данным рентгенофазового анализа остатки состояли из ильменита с примесью магнетита (фиг. 1).

В табл. 5 приведены коэффициенты распределения при сорбции K_d, рассчитанные по уравнению:

$$K_d = m_c V_p / m_p V_c, \quad (4)$$

где m_p, m_c — масса компонентов в равновесных жидкой фазе и сорбенте; V_p, V_c — объемы раствора и сорбента.



Фиг. 1. Рентгенограмма остатка сернокислотной сорбционной конверсии титаномагнетитового концентрата

Таблица 5

Коэффициенты распределения при сорбционной конверсии титаномagnetитового концентрата в растворах 4—6 мас.% H_2SO_4

Опыт*	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	t , °C	K_d									
			Na	K	Mg	Ca	Mn	Al	Fe	Ti	V	Co
7	4	80	4,5	33	10,6	11,9	34,4	39,1	41,0	13,6	20,3	51,5
9	4	100	1,9	21	4,4	7,0	12,1	15,4	22,7	11,7	8,4	21
11	6	80	2,2	15	3,9	8,2	13,6	2,8	18,8	5,7	12,4	26,8
12	6	100	0,62	0,30	2,55	0,67	21,6	8,5	10,3	4,6	11,3	17,7

*Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Из данных табл. 2 и 5 следует, что при увеличении кислотности и повышении температуры коэффициент распределения при сорбции K_d всех элементов снижался, но его величина для большинства элементов оставалась достаточно высокой.

Таким образом, принципиально возможно разложение титаномagnetитового концентрата низкоконцентрированными растворами в присутствии сульфокатионита. Лучшие результаты получены при температуре 100 °C и использовании раствора 4 мас.% H_2SO_4 . При этом сорбент поглощает основную часть железа и титана. Твердые остатки обедняются железом с 79,5 до 47,7 мас.% и обогащаются титаном с 15,0 до 25,9 мас.%. Судя по данным о составах исходного концентрата (см. табл. 1) и маточного раствора (см. табл. 4), остатки обогащаются также кремнеземом. В процессе серная кислота не расходуется, следовательно, не образуются требующие утилизации жидкие отходы.

Исследовали переработку насыщавшихся в процессе сорбционной конверсии сорбентов, которая должна включать десорбцию и последующее извлечение целевых компонентов из получающихся элюатов. В табл. 6 приведены данные о содержании металлов

в сорбентах, полученных при сорбционной конверсии титаномagnetитового концентрата в растворе 4 мас.% H_2SO_4 .

Из сульфокатионита Dowex AG-50WX8, насыщавшегося из сернокислого раствора, раствором 1 мас.% $H_2SO_4 + 0,1M NH_4F$ сначала десорбировался титан отдельно от железа и лишь затем железо [13]. Это объясняется тем, что в низкоконцентрированной сернокислой среде титан по сравнению с железом образует с фтором более прочный комплекс, поэтому и десорбируется в первую очередь. Такой метод целесообразен только для аналитического определения титана, но не пригоден для промышленного использования.

Исследовали десорбцию титана и железа 5M растворами NaCl или $NaNO_3$, перспективность которых для десорбции титана показана нами ранее в работе [14]. Порцию сорбента помещали в солевой раствор ($V_p : V_c = 4:1$), пульпу перемешивали 2 ч при заданной температуре. Раствор отделяли от сорбента и определяли в нем концентрации титана и железа. Сопоставляя количество десорбированного компонента в исходном сорбенте и полученном элюате, рассчитывали величину десорбции, а затем коэффициент распределения при десорбции $K_{дес}$ по уравнению:

Таблица 6

Содержание металлов, г/л, в сорбентах

Опыт*	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
7	0,084	0,097	0,028	0,284	0,112	1,65	11,62
9	0,046	0,090	0,026	0,22	0,078	2,04	13,99
Опыт	MnO	V_2O_5	CoO	NiO	ThO_2	UO_2	Всего
7	0,126	0,078	0,0031	0,001	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	14,08
9	0,150	0,094	0,0014	0,001	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	16,73

*Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Эффективность статической десорбции титана и железа из сорбентов, насыщавшихся в процессе сернокислотной конверсии титаномагнетитового концентрата

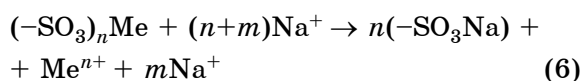
Опыт	Десорбент	$t, ^\circ\text{C}$	Десорбция, %			$K_{\text{дес}}$		
			Ti	Fe	V	Ti	Fe	V
1	5M NaCl	20	43,5	83,2	59,5	0,19	1,24	0,37
2	5M NaCl	90	44,6	67,7	Н.а.	0,20	0,52	Н.а.
3	5M NaNO ₃	20	44,6	66,8	42,6	0,20	0,50	0,19
4	5M NaNO ₃	90	7,6	48,4	42,2	0,02	0,24	0,18

$$K_{\text{дес}} = D_{\text{к}} V_{\text{с}} / (100 - D_{\text{к}}) V_{\text{р}}, \quad (5)$$

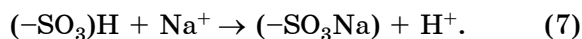
где $D_{\text{к}}$ — десорбция компонента, %.

Результаты опытов приведены в табл. 7.

Хотя для исходных десорбатов $\text{pH} \approx 7$, кислотность элюатов была значительно более высокой. Повышение кислотности элюатов определялось замещением в них части натрия катионами менее основных железа и титана по реакции:



и реакцией катиона натрия с незамещенными функциональными группами сорбента:



При низкой величине γ реакция (7) определяет значительное нецелесообразное увеличение кислотности элюата и, как следствие, повышенный расход соды на нейтрализацию при последующей регенерации сорбента.

Из табл. 7 видно, что десорбция железа больше десорбции титана. Из сорбентов, насыщавшихся в процессе сернокислотной конверсии титаномагнетитового концентрата, титан десорбировался намного лучше, чем из фосфорнокислых растворов, насыщавшихся при сорбционной конверсии апатитового концентрата [15]. Повышение температуры несколько снижало эффективность десорбции железа и титана 5M раствором NaNO₃, но она практически не менялась при использовании 5M раствора NaCl.

Исследовали возможность раздельного гидролитического осаждения титана, ванадия, железа и марганца из элюатов. Нейтрализацию проводили солевыми сплавами на основе нитрата или хлорида натрия, содержащими 11—15 мас.% Na₂CO₃, так как исполь-

зование таких сплавов повышает эффективность разделения компонентов [16]. Элюат нейтрализовали при заданной температуре до определенной величины pH, пульпу центрифугировали, отбирали пробу осветленного раствора и анализировали. Степень осаждения компонентов рассчитывали по изменению их концентрации в растворе. Результаты опытов при температуре 20 °C приведены в табл. 8.

По данным табл. 8 осаждение железа и титана начиналось при pH1,5, а осаждение ванадия — при pH2. Основная часть титана, железа и ванадия осаждалась лишь при pH2,5—3. Разделения титана и железа при нейтрализации практически не было.

При температуре 80 °C характер осаждения качественно изменился (табл. 9). Из элюата на основе 5M раствора NaNO₃ уже при pH0,6 в осадок перешла основная часть титана (86,7%), но железо количественно осталось в растворе. Еще более эффективно разделение компонентов проходило при нейтрализации элюата на основе 5M раствора NaCl. Здесь из нейтрализованного до pH0,6 раствора титан количественно выпал в осадок, а железо и ванадий остались в растворе. При pH1,7 начал осаждаться ванадий, а при pH2,0 осаждался остальной ванадий и меньшая часть железа (6,8%). В осадке содержание V₂O₅ относительно суммы Fe₂O₃ и V₂O₅ составило 7,4 мас.%.

Таким образом, 5M раствор NaCl по сравнению с 5M раствором NaNO₃ является более перспективным десорбентом, так как при нейтрализации элюата на основе 5M раствора NaCl возможно достаточно эффективное выделение титана и ванадиево-железного продукта. В интервале pH2,0—2,5 осаждался не содержащий титана и ванадия гидроксид железа, в который попадало 52,2% со-

Таблица 8

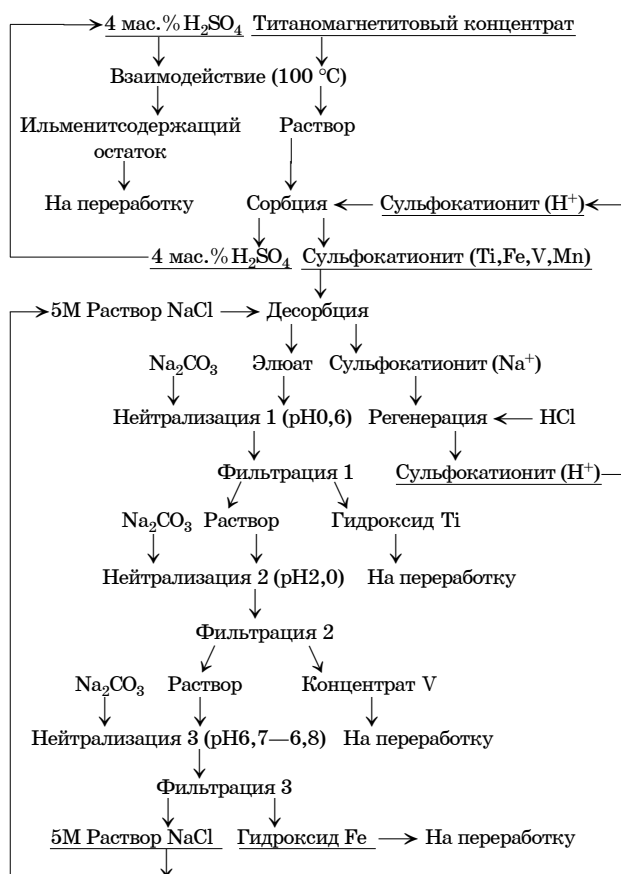
**Зависимость осаждения титана, ванадия и железа от величины pH при
нейтрализации элюатов при температуре 20 °С**

pH	Концентрация в растворе <i>C</i> , мг/л			Степень осаждения, %		
	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Элюат на основе 5М раствора NaNO ₃						
0,01	111,2	16,1	2110	—	—	—
1,54	89,64	16,1	1571	19,4	0	25,5
2,00	46,5	8,9	829	58,2	44,7	60,7
3,00	≤0,002	≤0,002	≤0,002	100	100	100
Элюат на основе 5М раствора NaCl						
-0,21	166	12,5	2060	—	—	—
1,50	157,7	12,5	1914	5	0	7,1
2,00	149,4	10,7	1886	10	14,4	8,4
2,5	9,96	≤3,0	200	94	≥76	90,3
3,00	≤3,0	≤1,0	10	≥98	≥92	99,5

Таблица 9

**Зависимость осаждения титана, ванадия, железа и марганца от величины
pH при нейтрализации элюатов при температуре 80 °С**

pH	Концентрация в растворе <i>C</i> , мг/л				Степень осаждения, %			
	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO
Элюат на основе 5М раствора NaNO ₃								
0,26	87	17,4	2929	76	—	—	—	—
0,6	11,6	Н.а.	2929	Н.а.	86,7	Н.а.	0	Н.а.
1,2	8,03	0,874	1083	68	90,7	99,0	48,7	10,5
1,9	1,01	0,089	570	60	98,8	99,5	73,0	21,1
2,5	0,148	0,031	19	56	99,8	99,8	99,1	26,3
3,1	0,137	0,037	3	56	99,8	99,8	99,8	26,3
Элюат на основе 5М раствора NaCl								
-0,15	232,4	14,3	2650	33,56	—	—	—	—
0,55	25,56	14,3	2650	33,56	89,0	0	0	0
0,6	≤0,005	14,3	2650	33,56	100	0	0	0
1,5	≤0,005	14,3	2650	33,56	100	0	0	0
1,7	≤0,005	12,4	2638	33,56	100	13,3	0,38	0
2,0	≤0,005	≤0,1	2471	33,56	100	≥99,3	6,8	0
2,5	≤0,005	≤0,1	1086	33,56	100	≥99,3	59,0	0
2,7	—	—	1000	32,40	100	≥99,3	62,3	3,5
2,9	—	—	986	32,40	100	≥99,3	62,8	3,5



Фиг. 2. Принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата методом сорбционной конверсии

державшегося в элюате железа. При дальнейшей нейтрализации с железом начал осаждаться марганец.

Проведенные исследования позволяют предложить представленную на фиг. 2 принципиальную технологическую схему переработки хибинского титаномагнетитового концентрата. По схеме предусмотрено разложение основной части титаномагнетитового концентрата раствором 4 мас.% H_2SO_4 при $100\text{ }^\circ\text{C}$ с одновременной сорбцией перешедших в раствор титана, ванадия и железа сульфокатионитом, выделение из пульпы сначала насыщенного металлами сорбента, затем неразложившейся части титаномагнетитового концентрата, представляющей собой обогащенный ильменитом продукт.

Титан, ванадий и железо десорбируют из сульфокатионита 5М раствором NaCl . Элюат при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ последовательно нейтрализуют до $\text{pH}0,6$ — $1,5$, $\text{pH}2,0$, $\text{pH}2,5$ (на фиг. 2 не показано) и, наконец, до $\text{pH}3,5$, отделяя образующиеся осадки гидроксида титана, ванадиево-железного концентрата, не

содержащего титан и ванадий гидроксида железа, а также содержащего оксид марганца гидроксида железа. При необходимости ванадий из ванадиево-железного продукта может быть извлечен экстракцией [17].

Раствор после выделения металлов нейтрализуют содой или гидроксидом натрия до $\text{pH}6,7$ — $6,8$, после чего он может использоваться для десорбции повторно. Поскольку в процессе десорбции получается сорбент в Na^+ -форме, для повторного использования его необходимо регенерировать в H^+ -форму кислотной обработкой [18].

Выводы. 1. Титаномагнетитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро», содержащий 15 мас.% TiO_2 и 0,54 мас.% V_2O_5 , при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии сульфокатионита разлагается на 83,3% раствором 4 мас.% H_2SO_4 . В процессе разложения металлы преимущественно поглощаются сорбентом, и в качестве побочного продукта получается обогащенный ильменитом остаток.

2. Из сульфокатионита металлы могут быть десорбированы при комнатной температуре 5М растворами NaCl или NaNO_3 .

3. Исследовано гидролитическое осаждение титана, ванадия и железа нейтрализацией элюатов солевыми сплавами на основе нитрата или хлорида натрия, содержащими 11—15 мас.% Na_2CO_3 . Установлено, что при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ из элюата на основе 5М раствора NaCl количественно осаждается: гидроксид титана в интервале $\text{pH}0,55$ — $1,5$; обогащенный ванадием гидроксид железа в интервале $\text{pH}1,7$ — $2,0$; не содержащий титан, ванадий и марганец гидроксид железа в интервале $\text{pH}2,0$ — $2,5$; содержащий марганец гидроксид железа при $\text{pH}>2,5$.

4. На основе проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема гидрометаллургической переработки титаномагнетитового концентрата, реализация которой может обеспечить эффективное выделение титана и ванадия, при этом исключается образование жидких отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский, Л.З. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России / Л.З. Быковский, Ф.П. Пахомов, М.А. Турлова // Информационно-аналитический электронный ресурс : https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16_Bihovskiy8.pdf.

2. Мотов, Д.Л. Физико-химия и сульфатная технология титан-редкометалльного сырья / Д.Л. Мотов. — Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2002. Ч.1. 189 с.
3. Седнева, Т.А. Солянокислотное разложение титаномагнетитового концентрата / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, П.Б. Громов, Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова // Химическая технология. 2010. №6. С.349—359.
4. Копкова, Е.К. Гидрохлоридная экстракционная переработка хибинского титаномагнетитового концентрата / Е.К. Копкова, Е.А. Щелокова, П.Б. Громов, Г.И. Кадырова, Г.В. Короткова, Ю.Н. Нерадовский // Химическая технология. 2013. №6. С.365—373.
5. Sachkov, V.I. Hydrometallurgical processing technology of titanomagnetite ores / V.I. Sachkov, R.A. Nefedov, V.V. Orlov, R.O. Medvedev, A.S. Sachkova // Minerals. 2018. V.8. №2. С.1—12. DOI :10.3390/min8010002.
6. 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.)
7. Костылева-Лабунцова, Е.Е. Минералогия Хибинского массива (минералы) / Е.Е. Костылева-Лабунцова, Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова, М.Д. Дорфман, О.Б. Дудкин, Л.В. Козырева. — М. : Наука, 1978. Т.2. 591 с.
8. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья / Э.П. Локшин // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. — Апатиты : Изд. КНЦ РАН, 2018. Вып.2. Ч.1. С.154—159. DOI : 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159.
9. Набиванец, Б.И. Электромиграция ионов титана(IV) в среде азотной, соляной и серной кислот / Б.И. Набиванец // Журнал неорганической химии. 1962. Т.7. №2. С.412—416.
10. Набиванец, Б.И. Поглощение титана (IV) ионообменниками / Б.И. Набиванец // Журнал неорганической химии. 1962. Т.7. №2. С.417—421.
11. Salmimies, R. Acidic dissolution of magnetite in mixtures of oxalic and sulfuric acid / R. Salmimies, P. Vehmaanperä, A. Häkkinen // Hydrometallurgy. 2016. V.163. P.91—98.
12. Vasquez, R. Effects of thermal preoxidation on reductive leaching of ilmenite / R. Vasquez, A. Molina // Miner. Eng. : An Intern. J. Devoted to Innovation and Developments in Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2012. V.39. P.99—105.
13. Kenna, B.T. Separation of titanium by cation exchange and its spectrophotometric determination with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate / B.T. Kenna, F.J. Conrad // Anal. Chem. 1963. V.35. №9. P.1255—1257.
14. Локшин, Э.П. Исследование сорбции титана сульфокатионитом из кислых растворов и его десорбции из сульфокатионита / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Химическая технология. 2021. Т.22. №5. С.197—204. DOI : 10.31044/1684-5811-2021-22-5-197-204.
15. Локшин, Э.П. Переработка сульфокатионита, насыщавшегося в процессе фосфорнокислотного разложения хибинского апатитового концентрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // Химическая технология. 2019. Т.20. №4. С.163—170. DOI : 10.31044/1684-5811-2019-20-4-163-170.
16. Локшин, Э.П. Гидролитическое осаждение редкоземельных металлов из растворов сложного состава / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Химическая технология. 2021. Т.22. №4. С.168—175. DOI : 10.31044/1684-5811-2021-22-4-168-175.
17. Li, W. Recovery of vanadium from direct acid leaching solutions of weathered crust vanadium-titanium magnetite via solvent extraction with N 235 / W. Li, R. Guo, Y. Li, Zh. Dong // Hydrometallurgy. 2022. V.213. Art.105913.
18. Локшин, Э.П. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.А. Седнева. — Апатиты : Изд. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI : 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6.

УДК 669.213.63

ОБ ОБРАЗОВАНИИ НАСТЫЛЕЙ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ КОНЦЕНТРАТОВ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД¹

©2023 г. О.Д. Линников^{1*}, А.Г. Китай^{2*}, Г.А. Битков^{3*}

^{1*}ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН), Екатеринбург
E-mail: linnikov@mail.ru

^{2*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(ИМЕТ РАН), Москва
E-mail: arkadiy.kitay@gmail.com

^{3*}ООО «НИЦ Гидрометаллургия», Санкт-Петербург
E-mail: bitkov-g@gidrometall.ru

Поступила в редакцию 16 ноября 2022 г.

После доработки 27 марта 2023 г. принята к публикации 5 мая 2023 г.

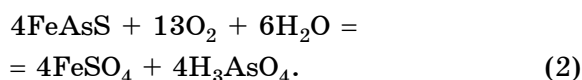
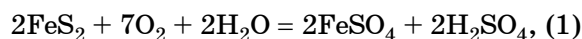
Обсуждены процессы, протекающие при автоклавном окислительном выщелачивании концентратов упорных сульфидных золотосодержащих руд, в результате которых на всех внутренних поверхностях автоклавов образуются трудноудаляемые отложения (настыли), снижающие производительность оборудования. Показано, что фазовый состав настывей меняется по секциям автоклавов и что основной компонент настывей — калиевый ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Проанализирован механизм образования настывей и обсуждены возможные способы предотвращения их появления.

Ключевые слова: золотосодержащие руды; автоклавное окислительное выщелачивание; отложения; настыви; ярозыты.

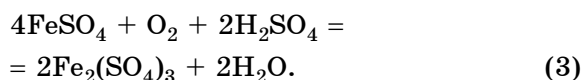
Концентраты упорных золотосодержащих руд наряду с самородным золотом содержат микрочастицы золота, инкапсулированные в сульфидные минералы железа, такие как пирит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) и пирротин. Чтобы извлечь это золото, данные минералы необходимо разрушить. Для этого обычно используют механическую (измельчение, флотация и др.) обработку руды. Однако методы механической обработки руд не всегда позволяют полностью извлечь содержащееся в них золото и разрушить сульфидную оболочку частиц последнего, поэтому дополнительно применяют различные химические методы, в том числе автоклавные окислительные процессы [1—9]. При этом для увеличения скорости реакций окисления сульфидов, подавления нежелательных их взаимодействий и повышения извлечения золота из твердых остатков пульпы автоклав-

ное окислительное выщелачивание сульфидных концентратов ведут при повышенных параметрах: температура 220—230 °С и парциальное давление кислорода не менее 0,5—0,7 МПа.

Окисление сульфидов в автоклаве кислородом происходит при непосредственном взаимодействии твердой, жидкой и газообразной фаз. В частности, газообразный кислород растворяется в жидкой фазе пульпы и уже в измененном виде вступает в реакцию с твердыми частицами сульфидов [10, 11]:



Сульфат железа(II), образующийся по реакциям (1), (2), окисляется кислородом до сульфата железа(III):



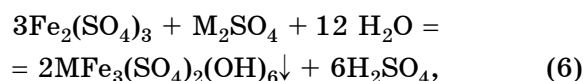
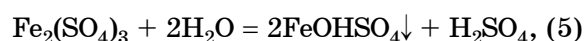
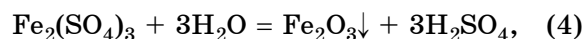
¹Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТ УрО РАН и ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова.

Таблица 1

Содержание основных компонентов, мас. %, в маломырском концентрате, поступающем на ПАГК

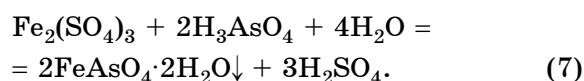
As	Fe	S	SO ₄ ²⁻	SO	C	C _{орг}	Al	Ca	K	Mg	Na	Pb	Si
9,89	29,28	26,20	0,27	0,15	1,27	0,48	2,79	1,34	1,54	0,61	0,20	0,08	Нет св.

Поведение трехвалентного железа в ходе автоклавного окисления подчиняется довольно сложным закономерностям. Так, при температурах автоклавного процесса ионы железа(III) неустойчивы в растворе:



где М — К⁺, Na⁺. В реакциях (4)—(6) показано, что ионы железа (III) могут осаждаться с образованием гематита (реакция (4)), основных сульфатов (реакция (5)) и ярозитов (реакция (6)).

Кроме того, в присутствии мышьяка из раствора могут осаждаться смешанные сульфоарсенаты железа переменного состава [11, 12], в частности, двухводный арсенат железа(III), являющийся аналогом природного минерала скородита:



Использование автоклавов для окисления под давлением упорных золотосодержащих концентратов значительно выросло за последние десятилетия, поскольку такие процессы имеют явные экологические и экономические преимущества по сравнению с другими технологиями [7—11]. Например, данный процесс применяется на недавно построенном Покровском автоклавно-гидрометаллургическом комплексе (ПАГК, Амурская область), где запущено четыре автоклава для переработки упорной золотосодержащей руды с рудников Пионерского и Маломырского месторождений. Технология автоклавного окисления руды была разработана в ООО «НИЦ Гидрометаллургия» (г. Санкт-Петербург). Химический состав концентрата перед автоклавами приведен в табл. 1.

Важно отметить, что опыт промышленной эксплуатации данного автоклавного комплекса выявил ряд недостатков применяемой

технологии, в частности образование настывлей (отложений) на всех внутренних поверхностях автоклавов, а также на клапанах, установленных на разгрузочных трубах, и в самих разгрузочных трубах автоклавов (фиг. 1). За два месяца эксплуатации автоклава толщина отложений на стенках разгрузочной трубы может достигать 20 мм, что соответствует скорости их роста ~0,33 мм/сут. При такой толщине настывлей и исходном диаметре разгрузочной трубы 150 мм площадь сечения последней уменьшается почти в два раза. Это приводит, соответственно, к нежелательному росту гидросопротивления в трубопроводах и снижению их пропускной способности.



Фиг. 1. Фотография настывлей в разгрузочной трубе (исходный диаметр 150 мм) одного из автоклавов ПАГК

Из-за настывлеобразования через 3 мес эксплуатации полезный объем автоклава сократился примерно на 10%. Толщина настывлей на чехлах термопар достигла 40—60 мм. Кроме того, чехлы термопар, которые вводятся в автоклав через нижний штуцер, бывают засыпаны обломками отложений. Следствием этого является искажение показаний датчиков температуры. В ряде случаев уже к третьему месяцу эксплуатации показания датчиков температуры не соответствуют действительным значениям, что затрудняет контроль за работой автоклава. Настывли образуются также и на лопастях мешалок. В конечном итоге все это приводит к снижению производительности автоклавов

и сокращению времени их непрерывной работы до остановки на ремонт и очистку от образовавшихся отложений. Каждые 6—8 месяцев требуется плановая остановка для очистки автоклавов от настывей, что существенно снижает коэффициент их использования. В связи с этим вопрос о причинах образования настывей имеет большое практическое значение для разработки мер, направленных на предотвращение и снижение скорости их образования.

Рассматриваются три возможных механизма возникновения отложений (настывей) в автоклавах: адгезия (прилипание) частиц пульпы к поверхности оборудования; кристаллизация образующихся нерастворимых соединений (гематит, основной сульфат железа(III), ярозиты, арсенат железа и т.п.) прямо на поверхности оборудования, а также смешанный механизм, включающий адгезию и кристаллизацию.

Адгезионный механизм образования отложений обусловлен способностью частиц ряда минералов (например, известняка) под действием межмолекулярных сил взаимодействовать с поверхностью оборудования и прилипнуть к нему [13]. Вследствие небольшой энергии этого взаимодействия такие отложения имеют низкую прочность и могут легко смываться потоком раствора. Кроме того, структура адгезионных отложений рыхлая, так как их частицы связаны между собой также слабыми межмолекулярными силами.

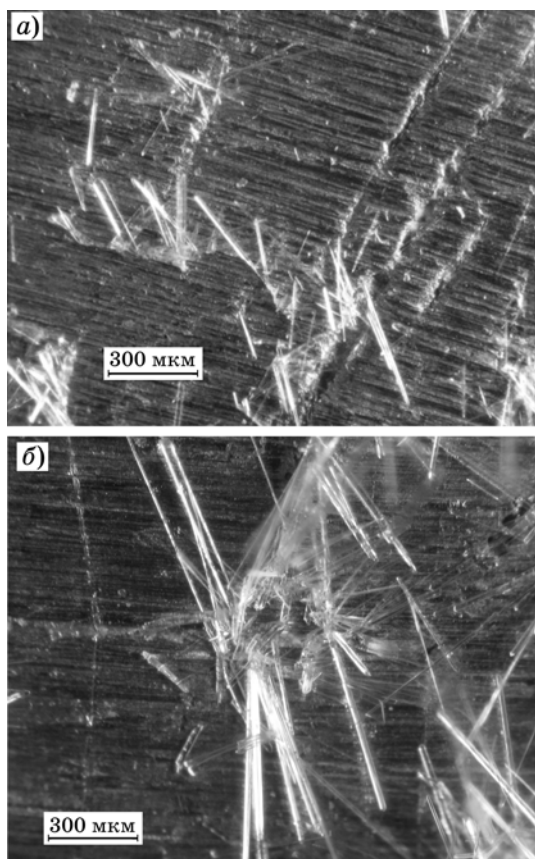
При поверхностной кристаллизации по второму механизму настывеобразование отложения формируются в результате зародышеобразования и последующего роста частиц кристаллизующихся соединений прямо на поверхности оборудования. Обязательное условие для протекания поверхностной (гетерогенной) кристаллизации — наличие пересыщения в растворе по кристаллизующемуся веществу [14—16]. При этом между образующимися частицами кристаллизующегося соединения и поверхностью оборудования возникает очень сильная связь, близкая к химической. Вследствие этого данный тип отложений достаточно прочно связан с поверхностью, на которой они образуются. Такие отложения имеют плотную структуру, так как частицы внутри них связаны между собой уже не слабыми межмолекулярными силами, а прочной химической связью. Как

результат, эти отложения плохо поддаются механическому удалению. Процесс срастания частиц внутри отложений обусловлен образованием между ними зародышей-мостиков с последующим их разрастанием [17—21].

Причиной протекания поверхностной кристаллизации является то, что гетерогенное зародышеобразование термодинамически всегда более выгодно, чем гомогенное [14—16]. Вследствие этого зародыш кристаллизующейся фазы возникает не в объеме раствора, а непосредственно на поверхности оборудования. Типичный пример образования таких отложений — процесс накипеобразования в теплотехническом оборудовании (выпарные и дистилляционные аппараты, котлы, теплообменники и др.) [22—25]. Дополнительным фактором, способствующим накипеобразованию, служит более высокое пересыщение раствора вблизи поверхности теплотехнического оборудования по сравнению с концентрацией в его объеме [22, 23].

Процесс образования отложений при гетерогенной кристаллизации начинается с зарождения единичных частиц кристаллизующейся фазы на поверхности оборудования (фиг. 2), которые затем разрастаются, срастаются и покрывают уже всю внутреннюю поверхность аппарата (фиг. 3). Материал поверхности и имеющиеся на ней дефекты также влияют на зарождение кристаллов новой фазы [14—16, 24—26].

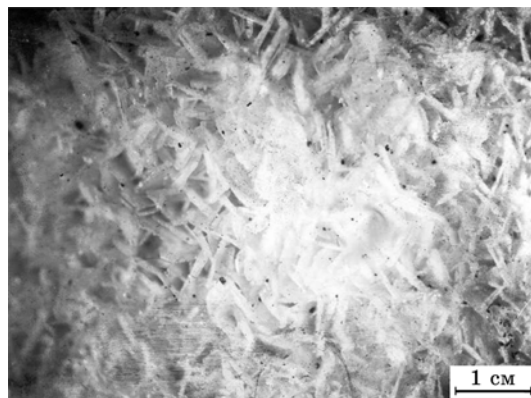
Третий (смешанный) механизм образования отложений, как и предыдущий, возможен также только при наличии пересыщения в растворе. Однако в данном случае первоначальное зарождение частиц кристаллизующегося вещества происходит не на поверхности оборудования, а в объеме раствора. Затем следуют адгезия (прилипание, адсорбция) образовавшихся частиц новой фазы к поверхности оборудования и их последующий рост на нем. Как и при поверхностной кристаллизации, образовавшиеся частицы кристаллизующегося вещества срастаются между собой в результате формирования между ними зародышей-мостиков [17—21]. В результате образуется плотный слой отложений, который также, как во втором варианте, плохо поддается механическому удалению. На практике различить второй и третий механизмы образования отложений очень сложно, для этого часто нужны специальные исследования.



Фиг. 2. Микрофотографии (а, б) кристаллов сульфата кальция (гипс), образовавшихся на поверхности нагрева [22]

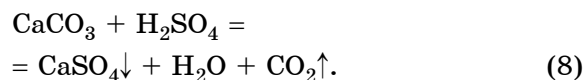
Следует отметить, что после того как по второму и третьему механизмам образовался первоначальный слой отложений, на нем возможна адгезия всех частиц твердых фаз, присутствующих в растворе. Тем не менее преобладать в составе отложений будет кристаллизующееся соединение.

Чтобы понять, какой из указанных механизмов играет ключевую роль в образовании настывей, необходимо изучить их фазовый и минеральный составы. Так, в работе [27] исследованы отложения (настыли), полученные в автоклаве при переработке золоторудного концентрата с месторождения Макраес (Новая Зеландия). Выщелачивание руды проводилось при температуре 225 °С и давлении кислорода >3 МПа, длительность пребывания пульпы в аппарате составляла 1 ч. Кислотность в автоклаве, разделенном на три секции, контролировали подачей кальцита (CaCO₃) в первую секцию аппарата, с тем чтобы поддержать кислотность раствора в диапазоне pH1—2. Оказалось, что настыви, образовавшиеся на стенках и на мешалке первой секции автоклава, состояли в основном



Фиг. 3. Отложения сульфата кальция, образовавшиеся на поверхности термической опреснительной установки

из сульфата кальция двух модификаций (ангидрит и гипс), что не удивительно, так как для регулирования кислотности раствора использовали кальцит, а в этом случае протекает реакция:



Реакция (8) приводит к образованию пересыщенного раствора сульфата кальция, объемная кристаллизация которого возможна только при достаточно высоких пересыщениях. Если пересыщение небольшое, то такой раствор может оставаться в практически неизменном состоянии достаточно долгое время (например, вода Аральского моря имеет пересыщение по сульфату кальция около 20%, и даже ее нагрев почти до 100 °С не приводит к кристаллизации сульфата кальция в объеме раствора [28]). При этом на поверхности оборудования, а также на поверхности твердой фазы, находящейся в растворе, начинает протекать медленная поверхностная кристаллизация сульфата кальция, так как гетерогенное зарождение его кристаллов в данном случае термодинамически более выгодно, чем гомогенное.

Доля сульфата кальция в настывях уменьшалась к третьей секции автоклава [27], а содержание железа, напротив, увеличивалось по ходу процесса от секции к секции аппарата, что свидетельствует о постепенном снижении пересыщения раствора по сульфату кальция и осаждении из раствора соединений железа.

Как уже указывалось выше, на ПАГК отмечена проблема образования отложений в автоклавах. Фазовый состав настывей (по

Таблица 2

**Содержание железосодержащих соединений в настывах одного из автоклавов ПАГК
по данным рентгенофазового анализа**

Место отбора пробы отложений	Фазовый состав отложений, мас. %			
	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ (калиевый ярозит)	$PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ (плюмбоярозит)	Fe_2O_3 (гематит)	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (скородит)
Мешалка из секции 2	69	2	5	1
Футеровка секции 3	88	1	—	—
Нижний штуцер секции 3	86	2	—	—
Разгрузочная труба	95	—	—	—

Таблица 3

**Средний минеральный состав настыва (мас. %) автоклавов ПАГК
за период с 2019 по 2020 гг.**

Компонент	Секция					Разгрузочная труба
	1	2	3	4	5	
Сульфат кальция	42,5	0,5	1,0	0,8	0,4	0,0
Силикаты	7,4	14,7	4,5	7,2	3,9	0,0
Смешанные основные сульфоарсенаты железа	31,1	28,0	8,0	5,0	1,0	0,0
Сульфиды	7,8	4,0	0,0	2,0	0,0	0,0
Ярозиты	12,8	68,0	88,5	89,5	89,7	93,0

ряду компонентов), образовавшихся в одном из автоклавов, представлен в табл. 2, а результаты усредненного минерального состава настыва по секциям всех автоклавов приведены в табл. 3 (по данным ООО «НИЦ Гидрометаллургия» и научно-исследовательского центра ПАГК). Рентгеноструктурный анализ (РСА) этих отложений выполнен в ООО «НПГФ Регис» под руководством А.А. Старковой и начальника ЦПАЛ В.А. Конфедератова на дифрактометре ARL X'TRA фирмы TermoTechno. Пробоподготовкой, съемкой и расшифровкой дифрактограмм занималась инженер РСА А.Н. Синицкая. Расшифровка проводилась на основании базы данных минералов ICDD PDF-2.

Из табл. 2 и 3 следует, что доминирующей фазой в настывах являются ярозиты (в основном калиевый ярозит). Гематит присутствует в отложениях в следовых количествах. Образование малых количеств плюмбоярозита (см. табл. 2) обусловлено, по-видимому, вымыванием некоторого количества свинца из связующего вещества футеровки автоклавов (футеровочная смесь состоит из силиката калия и оксида свинца), а также

это следствие его небольшой примеси в исходном концентрате (см. табл. 1).

Фазовый состав настыва меняется от секции к секции автоклава и отражает кинетику протекающих там химических реакций (см. табл. 3). Так, в секции 1 в составе отложений преобладающими являются фазы сульфата кальция и смешанных сульфоарсенатов железа, а содержание ярозитов не превышает 13%. Наличие сульфата кальция в отложениях объясняется присутствием известняка в руде, которая не подвергается предварительной декарбонизации. Поэтому в секции 1 автоклава в результате реакции (8) возникает пересыщение раствора по сульфату кальция, которое практически полностью успевает в этой секции сняться. Об этом свидетельствует очень низкое содержание сульфата кальция (0—1 мас. %) в настывах последующих секций автоклава (см. табл. 3).

Аналогичная картина наблюдается и для смешанных основных сульфоарсенатов. В секции 1 аппарата их содержание в отложениях наивысшее, и затем оно постепенно снижается до нуля на выходе из автоклава. При этом от секции к секции автоклава в

**Химический состав автоклавного кека (основные компоненты), мас.%,
после выщелачивания маломырского концентрата, поступающего на ПАГК**

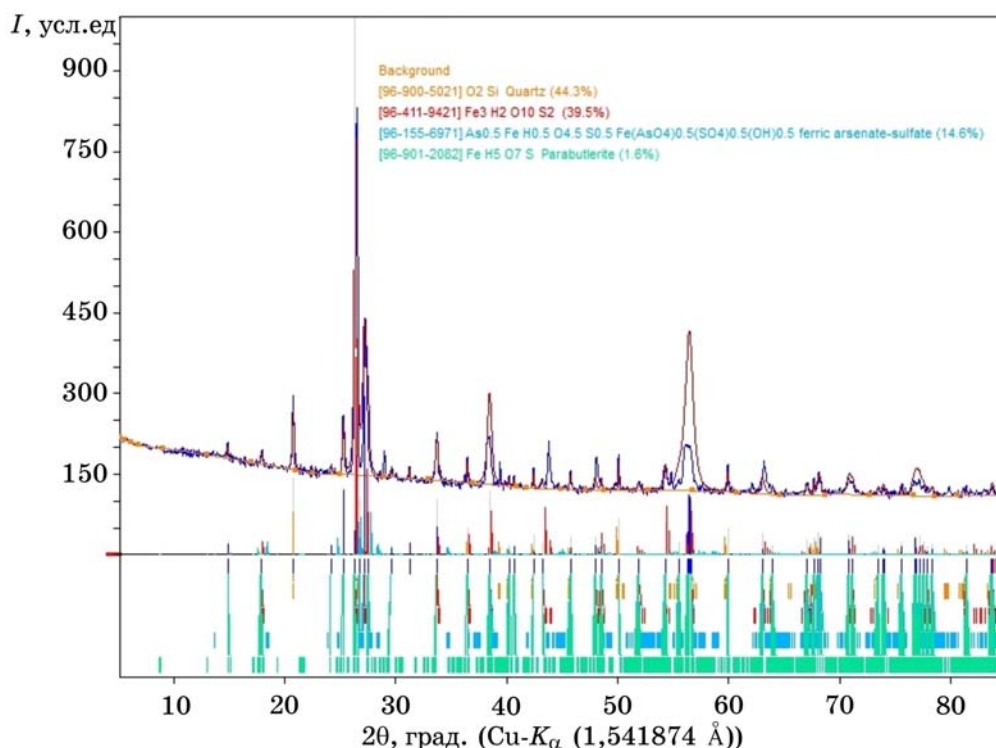
As	Fe	S	SO ₄ ²⁻	SO	C	Сорг	Al	Ca	K	Mg	Na	Pb	Si
8,72	18,84	6,53	5,93	0,12	0,87	0,77	Нет св.	0,51	Нет св.	Нет св.	Нет св.	0,07	Нет св.

настылях возрастает содержание ярозитов. Все это указывает на то, что основной процесс окисления сульфидов происходит, по видимому, именно в секции 1 автоклава. Об этом же свидетельствует постепенное понижение концентрации сульфидов в настылях от секции к секции аппарата (см. табл. 3) и то, что наибольший расход кислорода (примерно 80% общего расхода) приходится именно на секцию 1 автоклава. Кроме того, самый большой разогрев пульпы наблюдается также в этой секции аппарата.

В табл. 4 представлен химический состав кека выщелачивания на выходе из автоклава. Из сравнения этих данных с составом исходного маломырского концентрата, поступающего на ПАГК (см. табл. 1), следует, что содержание многих компонентов (As, Fe, S_{общ}, C, Pb) в кеке снизилось. Некоторые элементы (Al, K, Mg, Na, Si) определить не удалось по причине их крайне низкого содержания. В то же время в кеке слегка увеличилось

содержание органического углерода и больше чем на порядок выросло содержание сульфатов (см. табл. 4). Последнее объясняется, видимо, осаждением из раствора ряда сульфатных соединений.

Представляет интерес сравнение фазовых составов настылей и кеков выщелачивания. Так, расшифровка рентгенограмм последних показала (фиг. 4), что содержание вторичных фаз (новые фазы, образовавшиеся в результате протекания химических реакций при вскрытии руды) в кеках выщелачивания увеличивается по секциям автоклава: в частности сульфоарсенат железа с 10 до 15 мас.%, гидроксиды и сульфаты железа с 0,2 до 1,6 мас.%, а калиевый ярозит с 1,7 до 3,2 мас.%. Это свидетельствует о том, что выщелачивание руды происходит не только в секции 1, но и в остальных секциях аппарата, хотя, судя по приросту концентрации вторичных фаз, в меньшей степени. Эти данные хорошо согласуются с результатами работы



Фиг. 4. Дифрактограмма кека после автоклавного выщелачивания на выходе из аппарата (в нижней части штрихдиаграммы присутствующих фаз)

[11], в которой приведен расчетный (по данным химического анализа) фазовый состав кеков автоклавного окисления маломырских концентратов в автоклавной пилотной установке.

Сравнение данных по фазовому составу кеков выщелачивания и настывей показывает, что между ними имеются существенные различия. Основное из них — увеличение в десятки раз содержания калиевого ярозита в настывях по сравнению с кеками выщелачивания. Кроме того, в кеках довольно много сульфоарсената железа и практически отсутствует сульфат кальция. Эти наблюдаемые различия в фазовом составе кеков и настывей указывают на то, что основным механизмом образования отложений в автоклавах является кристаллизация малорастворимых соединений прямо на поверхности оборудования. В противном случае (если бы образование настывей протекало за счет адгезии (прилипание) твердой фазы суспензии к поверхностям автоклава) наблюдалось бы практически полное совпадение фазовых составов отложений и кеков выщелачивания. Кроме того, настыви отсутствовали бы и на лопастях мешалок вследствие их смыва потоком раствора при вращении последних. Обращает также на себя внимание монолитность образовавшихся настывей. Это — дополнительное свидетельство протекания процесса кристаллизации непосредственно на поверхности оборудования, в результате чего образующиеся частицы срастаются в единый плотный агломерат и закрепляются на поверхности оборудования.

Склонность сульфата кальция к образованию поверхностных отложений известна давно [22—25] и неудивительно его появление в настывях в секции 1 автоклава, где по нему возникает пересыщение в растворе.

Способность ярозитов образовывать отложения на мешалке и стенках автоклава, где протекает их синтез, отмечена в работе [29] и обзоре [30]. Там же указывается на то, что при увеличении скорости перемешивания раствора образование этих отложений снижается, но полностью не устраняется. Причем при низких скоростях перемешивания ярозит образуется преимущественно на стенках и мешалке автоклава, а не в объеме раствора [29]. Заметим, что в автоклавах ПАГК образование настывей также обнаружено на лопастях мешалок и стенках оборудования.

Все это косвенным образом подтверждает протекание процесса кристаллизации ярозитов прямо на поверхности оборудования и исключает адгезионный механизм формирования данного типа отложений. Понятно, что если бы настыви образовывались за счет прилипания твердой фазы к лопастям мешалок, то увеличение скорости перемешивания суспензии привело бы к их полному смыву набегавшим потоком раствора. Однако этого не происходит. Кроме того, настыви не представляли бы собой монолитные плотные образования.

О способности смешанных основных сульфоарсенатов железа образовывать поверхностные отложения в литературе нет данных. Поэтому по этому вопросу нельзя однозначно заключить, какой из процессов приводит к появлению этих соединений в настывях. Возможно, тут реализуется смешанный механизм: поверхностная кристаллизация и адгезия твердой фазы к поверхности аппарата.

Появление в настывях сульфидов обусловлено, видимо, их механическим захватом (окклюзией) образующимися отложениями. Поскольку сульфиды — один из компонентов руды и разлагаются в процессе ее выщелачивания, по-другому их присутствие в настывях объяснить нельзя. Об этом же свидетельствует их постепенное исчезновение в отложениях по ходу процесса выщелачивания, от секции к секции автоклава (см. табл. 3).

Присутствие следовых количеств гематита в настывях обусловлено, видимо, частичным протеканием реакции (4) и скорее всего также является результатом адгезии его частиц на поверхности оборудования и отложений.

Силикаты, присутствующие в настывях, появились там, по-видимому, в результате их медленной кристаллизации и адгезии их частиц из объема раствора на поверхностях автоклава. Такое формирование силикатных отложений наблюдается в теплотехническом оборудовании [31—34].

Таким образом, с учетом вышесказанного, можно сделать вывод, что для уменьшения интенсивности образования настывей в автоклавах необходимо принять меры для предотвращения образования отложений из сульфата кальция, ярозитов, силикатов и смешанных основных сульфоарсенатов железа, так как именно эти соединения кристалли-

зуются прямо на поверхности оборудования и образуют первичный слой настyleй, на который затем, за счет адгезии, осаждаются другие соединения (сульфиды, гематит и др.). При этом особое внимание следует обратить на формирование отложений из калиевого ярозита, так как именно он преобладает в составе настyleй (см. табл. 2).

Рассмотрим возможные способы снижения скорости образования настyleй. Так, для предотвращения формирования отложений сульфата кальция самым простым является предварительная декарбонизация руды путем ее обработки кислотами. Можно также попробовать ввести в раствор какой-нибудь ингибитор накипеобразования. Эти реагенты широко используются в теплоэнергетике для предотвращения карбонатной накипи, в том числе накипи в виде сульфата кальция [28, 35]. Но в эффективности подобного метода есть большие сомнения, так как нам не известны ингибиторы накипеобразования, способные работать при столь высоких температурах и давлениях, какие имеют место при автоклавном окислительном выщелачивании сульфидных концентратов. Кроме того, с учетом опыта предотвращения накипеобразования сульфата кальция при опреснении воды Аральского моря [28] можно предположить, что эффективная дозировка ингибитора будет, по-видимому, достаточно высокой, и неизвестно, как это повлияет на процесс выщелачивания руды. Возможны и другие побочные эффекты: повышенная коррозия оборудования, частичное разложение ингибитора и др.

Замедления скорости образования силикатных отложений, а также отложений из ярозита и смешанных основных сульфосенатов можно добиться, корректируя химический состав раствора выщелачивания, его кислотность и температуру [10, 11, 29—34]. Однако это может отрицательно повлиять на степень извлечения золота из рудного концентрата. Можно также попытаться снизить скорость образования настyleй путем нанесения на все внутренние поверхности автоклавов гидрофобного покрытия, например, из тефлона, фторопласта и т.п. Суть этого метода заключается в затруднении процесса поверхностного зародышеобразования кристаллизующегося вещества при увеличении угла смачивания, что приводит к росту работы образования зародышей [14—16]. Однако при

этом нанесенное гидрофобное покрытие должно обладать достаточной механической, химической и термической устойчивостью. Попытки создания таких покрытий для снижения накипеобразования описаны в литературе [36, 37]. Но сведений об их применении в автоклавном окислительном выщелачивании руд мы не нашли.

Известен еще один универсальный метод предотвращения образования всех типов отложений, связанный с использованием затравки, который давно применяется для снижения образования накипи и инкрустаций в выпарных дистилляционных установках и кристаллизаторах [22, 25, 28, 38—40]. Суть данного метода заключается в снижении пересыщения в растворе при введении в него затравочных кристаллов [39, 40]. Его достоинства — простота использования, дешевизна и то, что при его применении химический состав раствора не изменяется. Поэтому при использовании затравки технологические параметры процесса автоклавного выщелачивания руды не будут нарушены, а значит и степень извлечения золота останется прежней. Однако важную роль при применении данного метода играет правильный подбор материала затравки, ее концентрация в растворе и дисперсность [22, 23, 25, 28, 38—40]. Детально этот вопрос, а также проблема образования инкрустаций и накипи рассмотрены в работе [39].

Следует отметить, что в литературе есть информация о влиянии затравки на осаждение ярозитов [29, 30, 41]. Однако характер этих данных не количественный, а качественный: отмечается, что затравка в виде ярозита при концентрации 1 г/л не влияет на его выход в ходе синтеза последнего, а также что при увеличении скорости перемешивания раствора уменьшается образование отложений ярозита на лопастях мешалки и стенках автоклава [29] и что затравка в виде ярозита ускоряет его выделение из раствора в ходе химической реакции [30]. Все это не удивительно и закономерно с точки зрения теории кристаллизации [14—17]. Количественных данных о том, как концентрация затравки в виде ярозита влияет на образование отложений на стенках аппарата, в литературе [29, 30, 41] нет.

В ответе на вопрос: почему при автоклавном выщелачивании руды имеющаяся твердая фаза не снимает пересыщение в раство-

ре, т.е. не действует как затравка, можно указать несколько причин. Во-первых, не всякая твердая фаза может служить затравкой [14, 23, 28], это хорошо показано в работе [28]. Во-вторых, при выщелачивании руды химическая реакция, протекающая на ее частицах, приводит к постоянному изменению состава и свойств их поверхности, что, видимо, затрудняет процесс кристаллизации. И, в-третьих, если даже процесс кристаллизации развивается, то по причине небольшого размера возникающей поверхности новой фазы вклад данного процесса в снятие пересыщения в растворе является, по-видимому, несущественным.

В отношении другого закономерного вопроса: какой должна быть затравка для предотвращения образования настYLES, можно указать следующее. Известно, что хуже всего процесс поверхностной кристаллизации протекает на инородной подложке, а лучше всего на собственной [14, 23, 28]. Отсюда следует, что в качестве затравки следует использовать сами настYLES (в измельченном виде). Однако ввиду отсутствия в литературе соответствующих данных о скорости роста кристаллов соединений, входящих в состав настYLES, в условиях автоклавного окислительного выщелачивания руды, дисперсность и концентрацию затравки придется подбирать опытным путем. Для этого нужны соответствующие эксперименты.

Нам представляется, что данный способ является очень перспективным. Следует только правильно подобрать затравку, ее концентрацию и дисперсность. Причем эту затравку можно использовать многократно. Так, после первого ее добавления к рудному концентрату перед его выщелачиванием на выходе из автоклава будет получен кека выщелачивания, содержащий эту затравку, но в увеличенном количестве. Часть этого кека может быть направлена в голову процесса выщелачивания в качестве затравки и добавлена к новой порции концентрата руды и т.д. Однако долю кека, используемого в качестве затравки, можно определить только опытным путем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лодейщиков, В.В.* Извлечение золота из упорных руд и концентратов / В.В. Лодейщиков. — М. : Недра, 1968. 203 с.
2. *Мамаев, Ю.А.* К вопросу извлечения золота из упорных руд / Ю.А. Мамаев, Н.Г. Ятлукова, Т.Н. Александрова, Н.М. Литвинова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. №2. С.102—109.
3. *Александрова, Т.Н.* Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения / Т.Н. Александрова, М.А. Гурман, С.А. Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. №5. С.125—136.
4. *Захаров, Б.А.* Золото : упорные руды / Б.А. Захаров, М.А. Меретуков. — М. : Изд-во Руда и Металлы, 2013. 452 с.
5. *Гордеев, Д.В.* Обзор современных технологий переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов с применением азотной кислоты / Д.В. Гордеев, Г.В. Петров, А.В. Хасанов, О.В. Северинова // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т.333. №1. С.214—223.
6. *Санакуров, К.С.* О целесообразности применения комбинированных технологий для переработки упорных золотосульфидных руд / К.С. Санакуров, О.М. Мустакимов, У.А. Эргашев, Н.А. Ахатов // Цв. металлы. 2016. №2. С.9—14.
7. *Набойченко, С.С.* Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев, М.И. Калашникова. — Екатеринбург : Изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. Т.1. 376 с.
8. *Шнеерсон, Я.М.* Использование технологии автоклавного окисления при переработке золотосодержащих концентратов в Российской Федерации / Я.М. Шнеерсон, В.К. Федоров, А.Ю. Лапин [и др.] // Золото и технологии. 2013. №4. С.106—111.
9. *Чугаев, Л.В.* Автоклавные технологии в золотоизвлекательной промышленности / Л.В. Чугаев, Я.М. Шнеерсон, А.Ю. Лапин // Золото и технологии. 2014. №4. С.90—94.
10. *Fleming, C.A.* Basic iron sulphate — A potential killer for pressure oxidation processing of refractory gold concentrates if not handled appropriately / C.A. Fleming // Miner. Met. Proc. 2010. V.27. №2. P.81—86.
11. *Лях, С.И.* Фазовый состав продуктов автоклавного окисления и его влияние на инкапсуляцию золота / С.И. Лях, С.С. Бахвалов // Цв. металлы. 2021. №2. С.44—50.
12. *Gomez, M.A.* Hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$ solutions / M.A. Gomez, L. Becze, J.N., Culter, G.P. Demopoulos // Hydrometallurgy. 2011. V.107. Is.3—4. P.74—90. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.007>
13. *Адамсон, А.У.* Физическая химия поверхностей / А.У. Адамсон ; пер. с англ. — М. : Мир, 1979. 568 с.
14. *Матусевич, Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. / Л.Н. Матусевич. — М. : Химия, 1968. 304 с.
15. *Чернов, А.А.* Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лабочев. — М. : Наука, 1980. 408 с.
16. *Линников, О.Д.* Закономерности кристаллизации неорганических солей из водных растворов : дис... д-ра хим. наук : защищена 30.03.2012 / Линников Олег Дмитриевич ; ИХТТ УрО РАН. — Екатеринбург, 2012. 469 с.
17. *Линников, О.Д.* Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных

- водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. 2014. Т.83. №4. С.343—364.
18. Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак. — М. : Изд-во Литературы по строительству, 1966. 208 с.
 19. Щукин, Е.Д. Экспериментальное исследование влияния пересыщения и времени контактирования на срастание отдельных кристаллов / Е.Д. Щукин, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, В.П. Ваганов, П.А. Ребиндер // Докл. АН СССР. 1973. Т.213. Вып.1. С.155—158.
 20. Ваганов, В.П. Экспериментальное исследование образования кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов / В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. 1974. Т.36. Вып.3. С.436—442.
 21. Ваганов, В.П. О формировании конденсационно-кристаллизационных контактов между разнородными кристаллами / В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин // Коллоидный журнал. 1978. Т.40. Вып.2. С.329—333.
 22. Linnikov, O.D. Calcium sulfate scale : formation and prevention. Chapter V. / O.D. Linnikov // Desalination Research Progress. — N.-Y. : Nova Science Publ. 2008. P.187—247. (ISBN : 978-1-60456-567-6)
 23. Апелъцин, И.З. Опреснение воды / И.З. Апелъцин, В.А. Клячко. — М. : Госстройиздат, 1968. 224 с.
 24. Матусевич, Л.Н. Образование инкрустаций сернокислого кальция на различных материалах в условиях работы дистиллера / Л.Н. Матусевич // ЖПХ. 1960. Т.33. Вып.4. С.796—798.
 25. Калдаева, И.Л. Основные закономерности накопления гипса и методы его ограничения в испарительных установках : Автореф. дис. ... канд. техн. н. / Калдаева Ирина Леонидовна. — М. : Моск. энергетич. ин-т. 1993. 20 с.
 26. Козачковский, О.Д. О влиянии рельефа поверхности механических примесей на кристаллизацию жидкостей / О.Д. Козачковский // Сб. научных работ лаборатории металлофизики. — Киев : Изд. АН УССР. 1948. С.76—94.
 27. Craw, D. Pressure-oxidation autoclave as an analogue for acid-sulphate alteration in epithermal systems / D. Craw // Miner. Deposita. 2006. V.14. P.357—368. <https://doi.org/10.1007/s00126-006-0064-8>
 28. Линников, О.Д. Предотвращение сульфатной накипи при опреснении воды Аральского моря / О.Д. Линников, В.Л. Подберёзный // Химия и технология воды. 1995. Т.17. Вып.6. С.614—621.
 29. Dutrizac, J.E. Factors affecting alkali jarosite precipitation / J.E. Dutrizac // Met. Trans. B. 1983. V.14B. P.531—539.
 30. Das, G.K. Jarosites : a review / G.K. Das, S. Acharya, S. Anand, R.P. Das // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 1996. V.16. P.185—210. <https://doi.org/10.1080/08827509708914135>
 31. Хорошилов, А.В. Формы существования соединений кремния в воде / А.В. Хорошилов // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. Т.31. №4. С.25—27.
 32. Фрог, Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. — М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов. 2006. 656 с.
 33. Sohail, M.A. Concentration control of silica in water chemical regime for natural circulation high pressure drum boiler unit of thermal power station / M.A. Sohail, A.I. Mustafa // Indian J. Chem. Technol. 2007. V.14. P.195—199.
 34. Gudmundsson, J.S. Deposition of silica from geothermal waters on heat transfer surfaces / J.S. Gudmundsson, T.R. Bott // Desalination. 1979. V.28(2). P.125—145. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80333-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80333-1)
 35. Линников, О.Д. Изучение возможности использования реагента КИСК-1 в качестве ингибитора коррозии и солеотложений / О.Д. Линников, Б.Н. Дрикер, А.Г. Тарантаев, А.И. Мурашова // Практика противокоррозионной защиты. 2015. Т.75. №1. С.45—50.
 36. Гнеденков, С.В. Влияние покрытий на интенсивность процессов солеотложения / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, А.Н. Коврянов, А.Н. Минаев, Д.В. Машталар, П.С. Гордиенко // Электронный журнал «Исследовано в России». 2003. С.1780—1790. <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-pokrytiy-na-intensivnost-protsessov-soleotlozheniya>
 37. Гнеденков, С.В. Формирование композиционных полимерсодержащих слоев на металлах и сплавах / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, Д.В. Машталар, А.К. Цветников, А.Н. Минаев // Вестн. ДВО РАН. 2009. №2. С.98—106.
 38. Ахметов, Г.Я. Метод затравочных кристаллов в геотермальной энергетике / Г.Я. Ахметов. Деп. в ЦНТИ ИНФОРЭНЕРГО 18.12.86, №2183-ЭН. — М. : ВИНТИ «Депонированные научные работы». 1986. №10. 14 с.
 39. Линников, О.Д. Влияние затравки на величину пересыщения и рост накипи в проточных кристаллизаторах и выпарных аппаратах / О.Д. Линников // ЖПХ. 2003. Т.76. Вып.10. С.1609—1613.
 40. Линников, О.Д. К вопросу об использовании затравочных кристаллов при контроле за пересыщением карбонатной соды при выпаривании алюминатных растворов / О.Д. Линников, И.В. Родина, В.М. Ковзель, В.М. Ронкин // Цв. металлы. 2011. №4. С.92—97.
 41. Dutrizac, J.E. Factors affecting lead jarosite formation / J.E. Dutrizac, O. Dinardo, S. Kaiman // Hydrometallurgy. 1980. V.5. P.305—324.

УДК 669.715'721'782

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al-Mg₂Si С ДОБАВКАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

©2023 г. О.В. Рыбальченко^{1*}, Н.С. Мартыненко^{1*}, Г.В. Рыбальченко^{2*}, Н.Ю. Табачкова^{3*,4*}, Е.А. Лукьянова^{1*}, Д.Р. Темралиева^{1*}, И.Е. Тарытина^{1*}, М.Е. Пруцков^{1*}, А.И. Огарков^{1*}, А.Г. Рааб^{5*}, Н.Р. Бочвар^{1*}, С.В. Добаткин^{1*}

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

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

^{3*}Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

^{4*}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

^{5*}Уфимский университет науки и технологий, Уфа

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.

После доработки 16 февраля 2023 г. принята к публикации 24 февраля 2023 г.

Исследовано влияние равноканального углового прессования (РКУП) при температуре 150 °С и последующего старения на структуру и прочностные характеристики сплавов Al-Mg₂Si, легированных скандием и совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf). По кривым изменения твердости и удельного электросопротивления выявлен одинаковый характер распада пересыщенного твердого раствора сплавов с добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf), а также получены оптимальные режимы старения этих сплавов. Микроструктура сплавов и выделение вторичных фаз тщательно изучены с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (соответственно СЭМ и ПЭМ). В сплавах после РКУП и старения выявлено увеличение как прочности, так и пластичности за счет компенсации процессов старения процессами возврата, связанными с перестройкой дислокационной структуры.

Ключевые слова: сплавы Al-Mg₂Si; равноканальное угловое прессование; старение; микротвердость; удельное электросопротивление; удельная электропроводность; микроструктура.

В работе исследуются сплавы системы Al-Mg-Si серии 6xxx, которые благодаря превосходному сочетанию прочности, высокой коррозионной стойкости и хорошей формовости широко используются в автомобиле- и авиастроении [1—4]. Сплавы системы Al-Mg-Si относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам с упрочняющей фазой Mg₂Si. На начальной стадии старения данное выделение проявляется в виде когерентных частиц β''-фазы, которая в дальнейшем превращает-

ся в метастабильную β'-фазу и стабильную фазу Mg₂Si [5—12].

Для повышения прочностных характеристик алюминиевых сплавов в их состав добавляют небольшое количество переходных металлов [13]. При введении ряда переходных металлов (Zr, Ti, Cr, Mn, V, Sc) повышается температура рекристаллизации, при этом из указанных переходных металлов наиболее сильный эффект достигается от воздействия скандия на температуру рекристаллизации [13]. Наряду с повышением температуры рекристаллизации скандий способствует получению более высокого упрочнения в связи с выделением из твердого раствора упрочняющих частиц ScAl₃. Вместе с тем частицы алюминиды скандия быстро укрупняются в процессе выдержки при повышенных температурах, при этом их антирекри-

¹Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-01176-23-00. Исследование микроструктуры выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН «Центр по исследованию высокотемпературных сверхпроводников и других сильно-коррелированных электронных систем». Анализ ПЭМ проводился на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и Металлургия» НИТУ «МИСиС».

таллизационное и упрочняющее действие уменьшается [5, 6]. Цирконий, введенный в сплавы совместно со скандием, растворяется в соединении ScAl_3 , образуя частицы состава $(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Al}_3$, сохраняющие высокую дисперсность и соответственно способность тормозить рекристаллизацию и упрочнять алюминиевую матрицу, одновременно уменьшая содержание скандия в матрице [14, 15].

Эволюция микроструктуры сплавов Al-Mg-Si после интенсивной пластической деформации (ИПД) и старения зависит от присутствия частиц Mg_2Si . При этом в случае легирования (Sc и Zr + Sc) микроструктура стабилизируется дисперсоидами ScAl_3 и $(\text{Zr}_x\text{Sc}_{1-x})\text{Al}_3$. Результаты изучения эволюции микроструктуры и свойств легированного железом и марганцем сплава Al-Mg-Si показали двукратное повышение микротвердости и уменьшение размера зерна с 50 мкм в крупнозернистом состоянии до 200 нм после ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) [16]. При сочетании ИПД и термической обработки с целью получения мелкозернистой структуры с высокой степенью пересыщения твердого раствора достигнуто значительное повышение твердости, прочности и пластичности алюминиевого сплава Al-Mg-Si, легированного Cu, Fe, Zn, Ti [17].

Исследования влияния РКУП и дисперсионного упрочнения на механические свойства сплава Al-Mg-Si [18] показали, что значения предела текучести и предела прочности после РКУП удвоились и утроились соответственно. После искусственного старения при 180 °C пластичность сплава улучшается, а упрочнение несколько снижается в результате аннигиляции дислокаций при термообработке. Обработки РКУП и старением по отдельности улучшают одни механические свойства и ухудшают другие, а сочетание этих обработок приводит к повышению комплекса эксплуатационных характеристик материала.

В последние годы разработчики деформируемых алюминиевых сплавов, в частности сплавов серии 6xxx, обращают внимание на детальную оптимизацию процессов обработки [19–21], особое внимание уделяется промежуточным этапам, оказывающим большое влияние на свойства конечного продукта. При этом следует отметить, что большинство исследований сосредоточено на микроструктуре и механических свойствах сплавов Al-

Mg-Si, содержащих совместные добавки (Sc + Zr), в то время как сплавы системы Al-Mg-Si, легированные (Sc + Hf), изучены еще недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию влияния РКУП на микроструктуру и прочностные свойства сплавов Al-Mg-Si, легированных скандием и совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf) с определением режимов старения для получения оптимальных свойств исследуемых сплавов после деформации.

Материал и методики исследования. Для выплавки сплавов использовали металлы высокой чистоты²: алюминий А99 (>99,99% Al), магний Мг96 (>99,96% Mg), скандий (>99,875% Sc), Ti, Zr и Hf (йодидный, чистота 99,8%). Составы сплавов выбирали таким образом, чтобы получить в них содержание Mg_2Si ~1,3% и составы были близки к псевдобинарному сечению Al-Mg₂Si. Сплавы выплавляли в электрической печи сопротивления в графито-шамотном тигле. Переходные металлы вводили в расплав в виде заранее приготовленных лигатур. Магний вводили в расплав в чистом виде, предварительно поверхность расплава покрывали стандартным флюсом ВИ2 из смеси солей щелочных и щелочноземельных металлов. Отливку вели при температуре ~720 °C в стальную толстостенную двухлучную изложницу диаметром 25 и высотой 120 мм, предварительно нагретую до 300 °C.

Получено три сплава Al-Mg₂Si с переходными металлами Sc, Zr, Hf: Al-Mg₂Si-(Sc + Zr); Al-Mg₂Si-(Sc + Hf) и Al-Mg₂Si-Sc. Для модифицирования структуры в сплавы вводили 0,1% Ti. Химический состав полученных сплавов (табл. 1) определяли с помощью рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра последовательного типа Bruker S8 Tiger (серия 2) в вакууме по стандартной методике с применением программного обеспечения QUANT-EXPRESS.

Полученные слитки гомогенизировали в течение 4 ч при температуре 480 °C, а затем после нагрева при 530 °C в течение 2 ч закаливали в воде комнатной температуры. После закалки слитки подвергали стабилизации при температуре 150 °C в течение 20 мин для предотвращения естественного старения. Далее слитки деформировали методом РКУП

²Здесь и далее по тексту содержание элементов, если не оговорено другое, приведено в мас.%.

Химический состав, %, исследуемых сплавов (Al — основа)

Сплав	Mg	Cu	Mn	Ti	Sc	Hf	Zr	Mg ₂ Si	Избыток
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Zr)	1,09	0,603	0,436	0,105	0,633	—	0,145	1,79	Mg 0,033
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Hf)	1,03	0,551	0,353	—	0,684	0,191	—	1,50	Si 0,082
Al-Mg ₂ Si-Sc	1,02	0,489	0,382	0,101	1,220	—	—	2,42	Mg 0,302

при температуре 150 °С, выполняя до четырех проходов по маршруту B_c , который предполагает поворот заготовки вокруг продольной оси на 90° после каждого прохода. Угол пересечения каналов матрицы составлял 120°. Образцы в исходном состоянии (гомогенизация, закалка) и деформированные образцы после РКУП нагревали до температур в интервале 100—600 °С последовательно через каждые 50 °С с выдержкой 1 ч при каждой температуре с последующим измерением микротвердости и удельного электросопротивления. В дальнейшем образцы исследуемых сплавов в исходном и деформированном состоянии подвергали старению при выбранной температуре с выдержкой общей длительностью от 0,5 до 128 ч.

Микротвердость измеряли на микротвердомере 402 MVD Wolpert Wilson® (определяли микротвердость по Виккерсу $HV_{0,1}$ под нагрузкой 1 Н (0,1 кгс) с выдержкой 15 с). Для каждой группы образцов проведено в среднем не менее десяти измерений. Электросопротивление оценивали с помощью микроомметра БСЗ-010-2 на плоских образцах размером 15 × 4 мм и толщиной 1 мм.

Для микроструктурных исследований готовили шлифы, используя механическую шлифовку на бумаге разной зернистости, полировку на сукне с применением суспензии оксида хрома в воде и травление в реактиве Келлера (водная смесь HNO_3 (2,5 см³), HCl (1,5 см³), HF (0,5 см³)). Для вытравливания границ зерен после закалки использовали электролитическую полировку в электролите состава 400 мл H_3PO_4 , 100 мл H_2SO_4 , 50 г CrO_3 и 25 мл воды. Электролитическую полировку длительностью 1—3 мин проводили при температуре электролита 70—90 °С, напряжении 15—20 В, плотности тока 0,8 А/см².

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена на микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Тонкие фольги для ПЭМ готовили механической шлифовкой до 0,15 мм с последую-

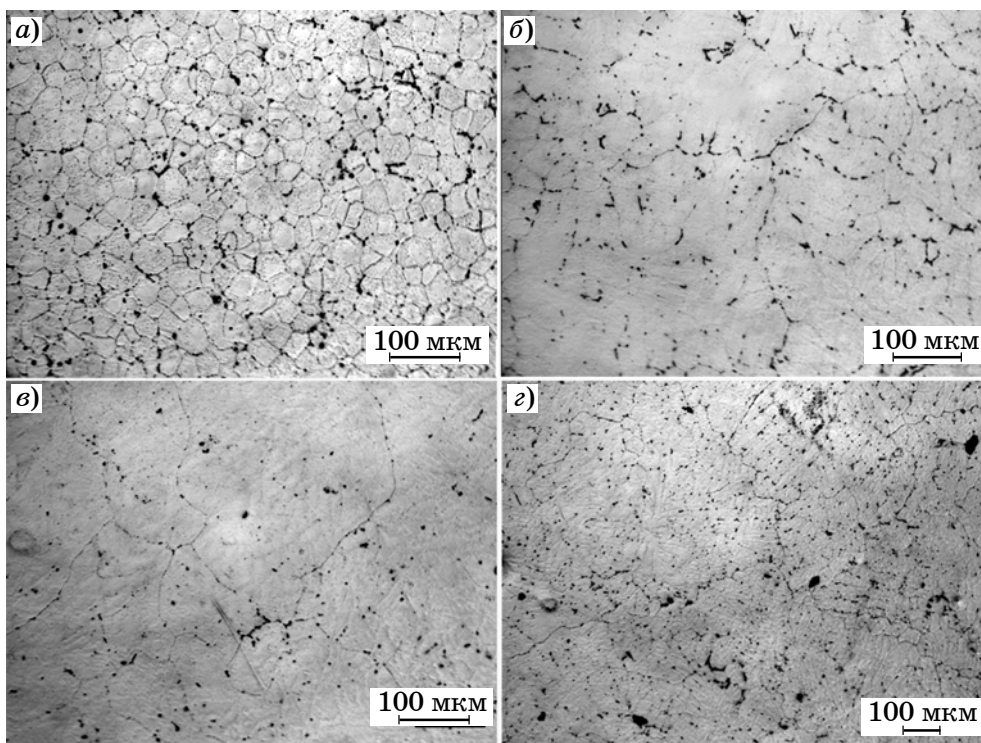
щим утонением до перфорации на установке TenuPol-5 (Struers) с применением электролита ($HClO_4$, C_2H_6O , $C_6H_{14}O_2$ с дистиллированной водой) при напряжении 20 В.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с измерением локального элементного состава поверхности методом ЭДС с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Inca X-Act (Oxford Instruments, Англия).

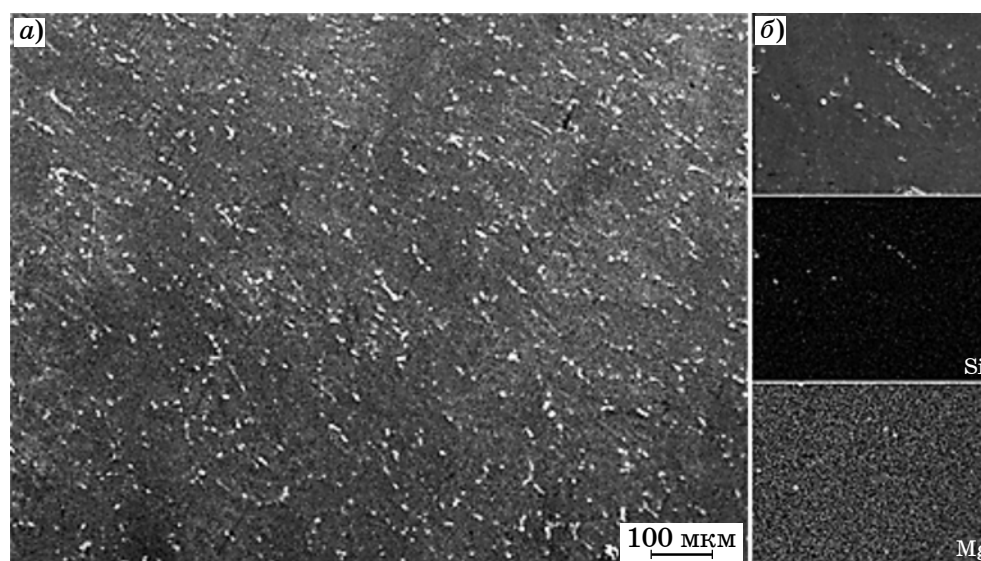
Испытания на одноосное растяжение проводили при комнатной температуре на машине Instron 3380 с нагрузкой 100 кН при скорости перемещения траверсы 1 мм/мин. Из заготовок после РКУП на электроискровом станке вырезали образцы на растяжение с длиной рабочей части 5,75 мм и поперечным сечением 2 × 1 мм. Образцы были механически отшлифованы с использованием шлифовальной бумаги разной зернистости и отполированы.

Результаты исследования и их обсуждение. Методом оптической микроскопии (ОМ) выявлена микроструктура сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) после гомогенизации и закалки с довольно мелким зерном средним размером 25±0,3 мкм с избыточными фазами по границам зерен (фиг. 1, а). В отличие от сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) микроструктура сплавов Al-Mg₂Si с добавками Sc и (Sc+Hf) характеризовалась довольно крупными зёрнами в диапазоне 200—250 мкм (фиг. 1, б—г) с выделением фаз по границам первичных дендритов, что хорошо видно на фиг. 1, б, г.

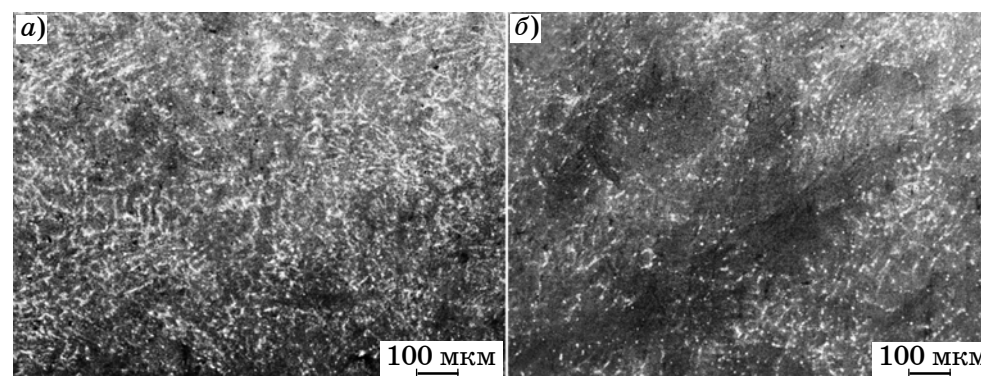
Микроструктура сплавов после ИПД методом РКУП приведена на фиг. 2, 3. Результатом исследования являлось изображение выбранной области в характеристическом рентгеновском излучении того или иного элемента, что дает качественную информацию о концентрации элемента в выбранных точках или участках поверхности. Микроструктура сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) после РКУП, полученная СЭМ, представлена исходными зёрнами (см. фиг. 2, а), вытянутыми вдоль



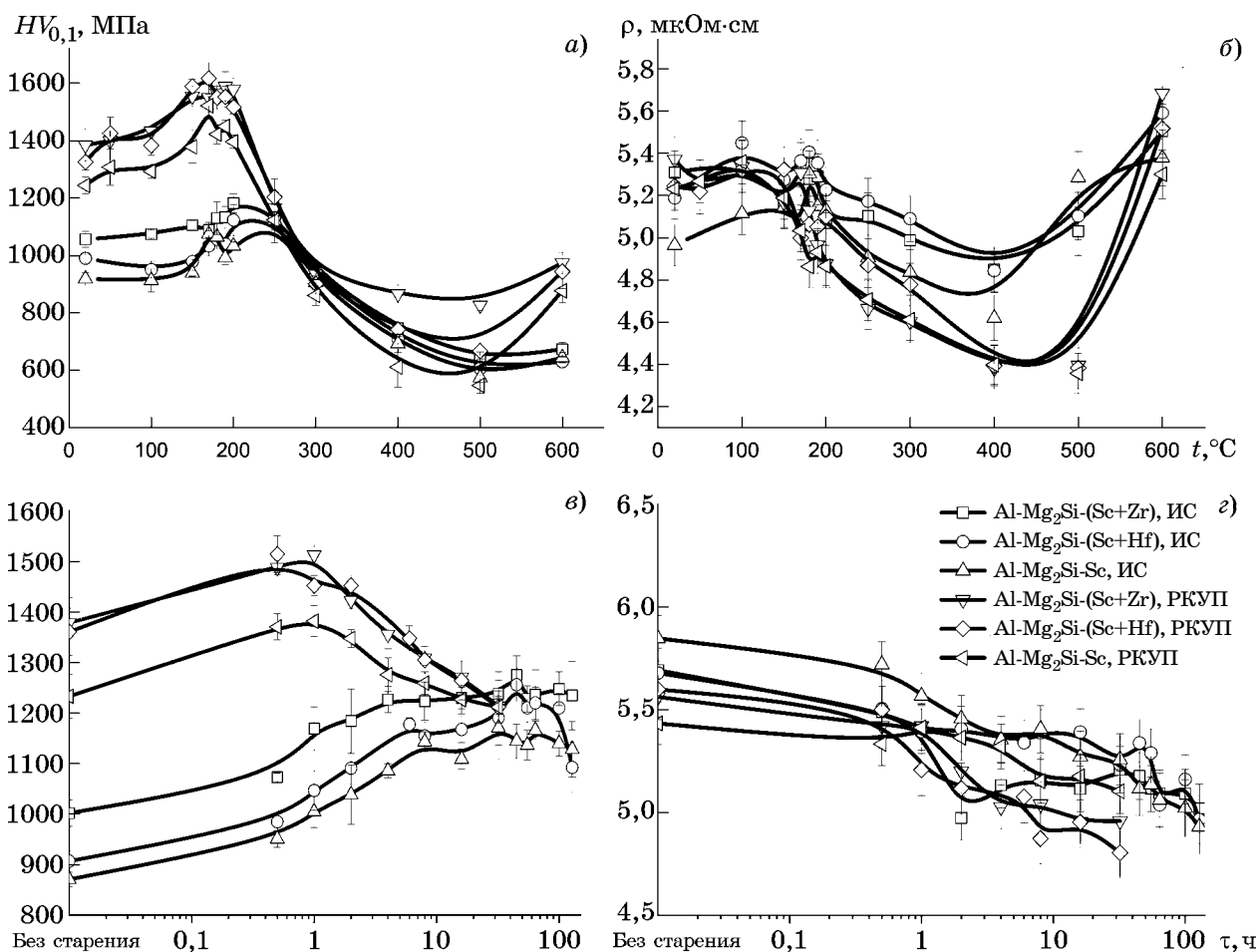
Фиг. 1. Микроструктура (ОМ) сплавов Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) (а), Al-Mg₂Si-Sc (б) и Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) (в, з)



Фиг. 2. Микроструктура (СЭМ) сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) после РКУП (а) и результаты определения элементного состава методом ЭДС (б)



Фиг. 3. Микроструктура (СЭМ) сплавов Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) (а) и Al-Mg₂Si-Sc (б) после РКУП



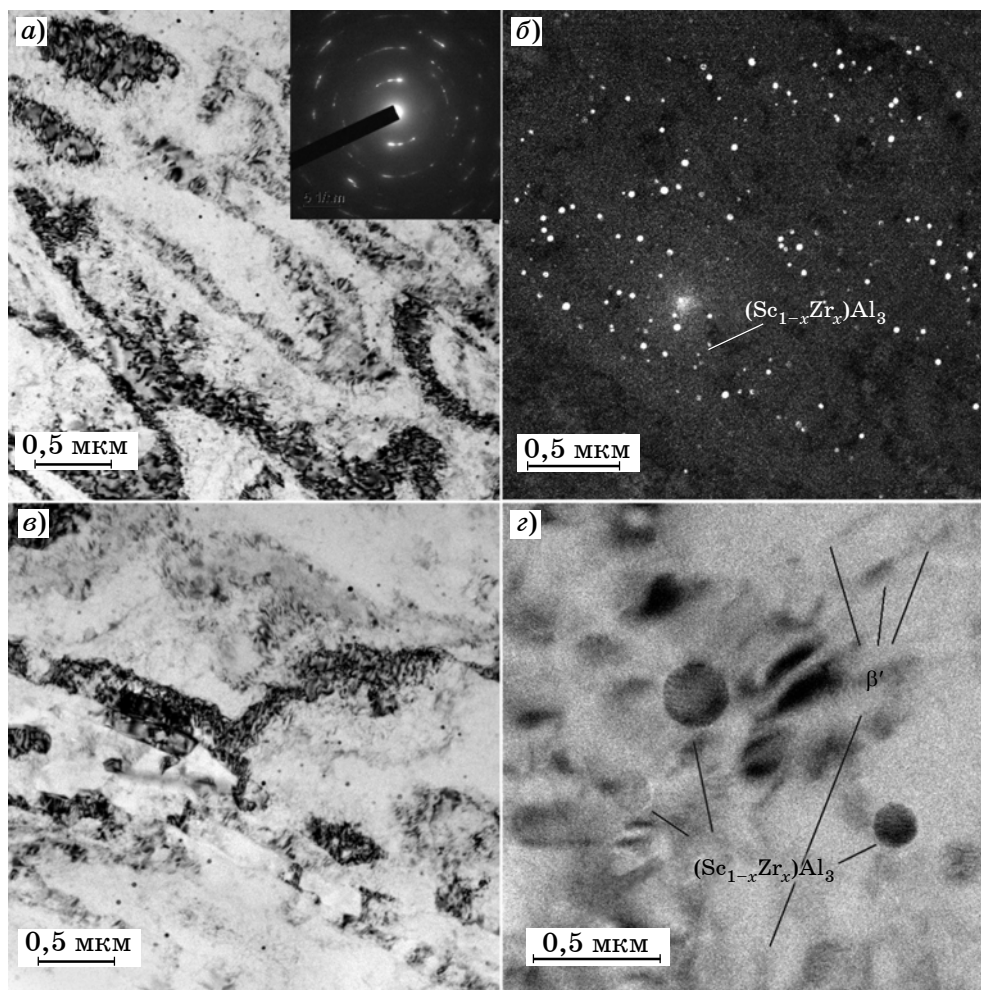
Фиг. 4. Изменение микротвердости (а, в) и электросопротивления (б, г) от температуры (а, б) и длительности выдержки (в, г) сплавов системы Al-Mg₂Si в исходном состоянии (ИС) и после РКУП

направления деформации, с большим количеством дисперсной фазы по границам деформированных зерен. Методом ЭДС определено, что выделение по границам зерен — это соединение Mg₂Si (фиг. 2, б).

При визуальной оценке микроструктурных изображений, полученных методом СЭМ, выявлено большее количество равномерно распределенной второй фазы в сплаве Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) (см. фиг. 3, а), чем в двух других сплавах (см. фиг. 2 и 3, б).

На фиг. 4 представлены результаты исследований зависимости микротвердости и удельного электросопротивления от температуры нагрева и длительности выдержки. В ходе исследования термостабильности и кинетики распада твердого раствора был определен оптимальный режим старения. Построение кривых термостабильности сплавов (фиг. 4, а, б) помогло определить температуру выделения упрочняющих частиц, которая для всех исследуемых сплавов в исходном и деформированном состоянии составила

190 °С. Результаты измерений микротвердости и удельного электросопротивления сплавов Al-Mg₂Si в исходном и деформированном состоянии в процессе старения при температуре 190 °С с выдержкой от 0,5 до 128 ч позволили определить оптимальную длительность выдержки при старении. В процессе РКУП твердость сплавов после заковки возрастает на 400—500 МПа. Наибольшая микротвердость образцов после РКУП достигается через 1 ч после начала старения, затем микротвердость снижается. Микротвердость сплавов с совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf) практически одинакова (1550 и 1590 МПа соответственно) и выше микротвердости сплава Al-Mg₂Sc на 100—150 МПа. Даже после 100 ч старения микротвердость сплавов после РКУП не снижается ниже максимального значения микротвердости сплавов в исходном состоянии, состаренных на максимум. При использовании РКУП удельное электросопротивление сплавов, легированных скандием, повышается на 0,4 мкОм·см.



Фиг. 5. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) после РКУП с последующим старением при 190 °С и выдержке 2 ч: а, в — изображения в светлом поле; б — изображение в темном поле; г — высоко-разрешающая ПЭМ с изображением дисперсоидов (Sc_{1-x}Zr_x)Al₃ и β'-фазы

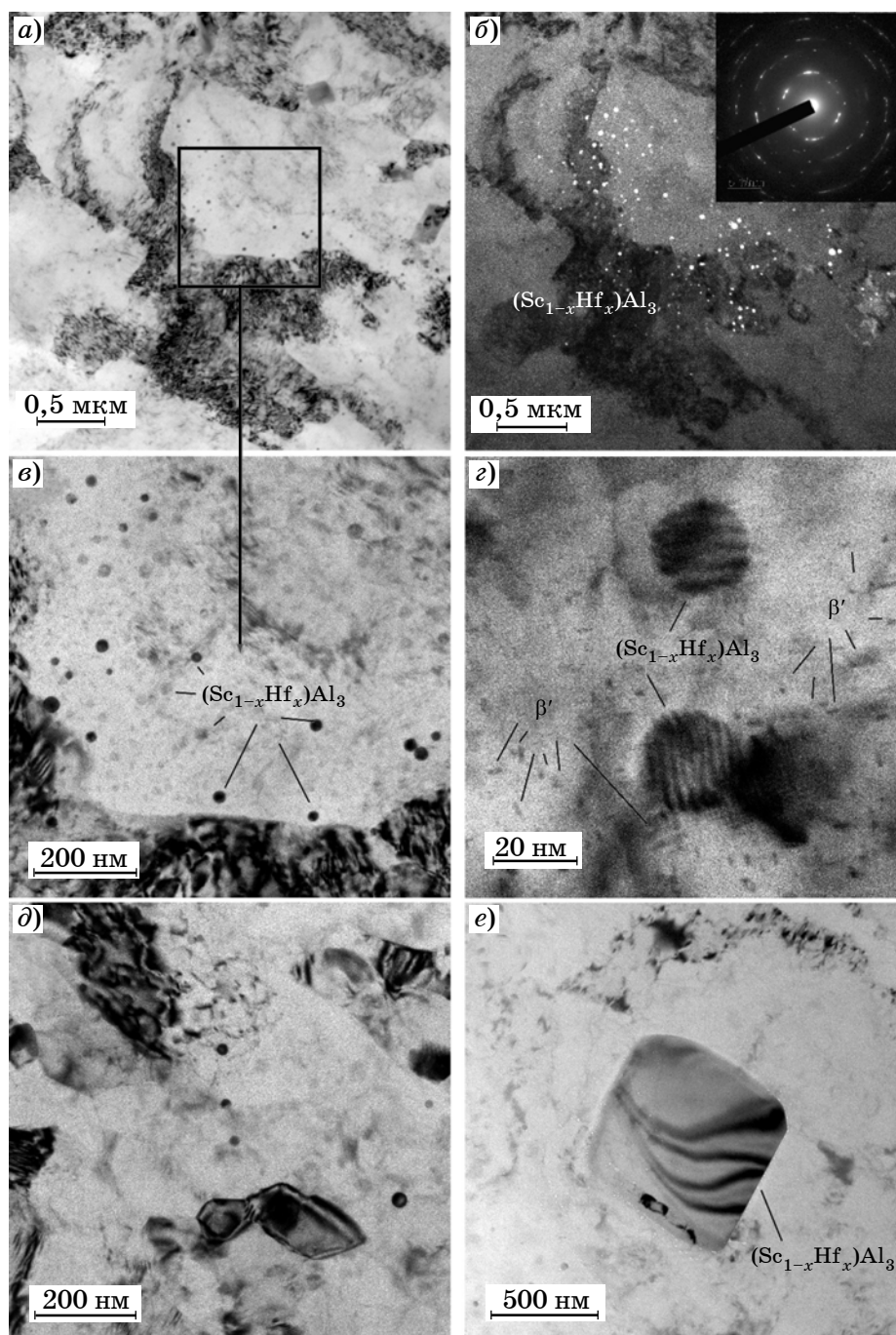
Для сплавов с совместным легированием переходными металлами повышение удельного электросопротивления составляет 0,1 мкОм·см. При старении значения удельного электросопротивления плавно снижались с увеличением длительности старения вплоть до 128 ч. Согласно изменению электросопротивления распад твердого раствора при 190 °С в сплавах, подвергнутых РКУП, продолжался вплоть до 128 ч старения, что, вероятно, связано с коагуляцией частиц, их растворением и повторным выделением фаз. После старения удельное электросопротивление деформированных сплавов опускалось до значений ниже уровня для исходного состояния. Вероятной причиной этого может служить более высокая плотность дефектов кристаллического строения в сплавах после РКУП, которые послужили центрами зарождения частиц и привели к более полному распаду. Исследования кинетики старения позволили определить оптимальную длительность

выдержки при нагреве, которая составила 2 ч для сплавов Al-Mg₂Si после РКУП и 45 ч для этих сплавов в исходном состоянии.

Одинаковое изменение твердости и удельного электросопротивления в процессе старения сплавов Al-Mg₂Si с добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf) можно объяснить схожим процессом распада пересыщенного твердого раствора, который определяется характерной последовательностью выделения упрочняющих β''- и β'-фаз и дисперсоидов в сплавах с совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf).

Изучение структуры сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr) после РКУП с последующим старением при температуре 190 °С с выдержкой 2 ч методом ПЭМ выявило наличие ультрамелкозернистой (УМЗ) зеренно-субзеренной структуры (фиг. 5), на что указывает кольцевая электронограмма с наличием точечных рефлексов на вставке фиг. 5, а.

Формирование структуры происходило через перерезание полос сдвига дислокаци-

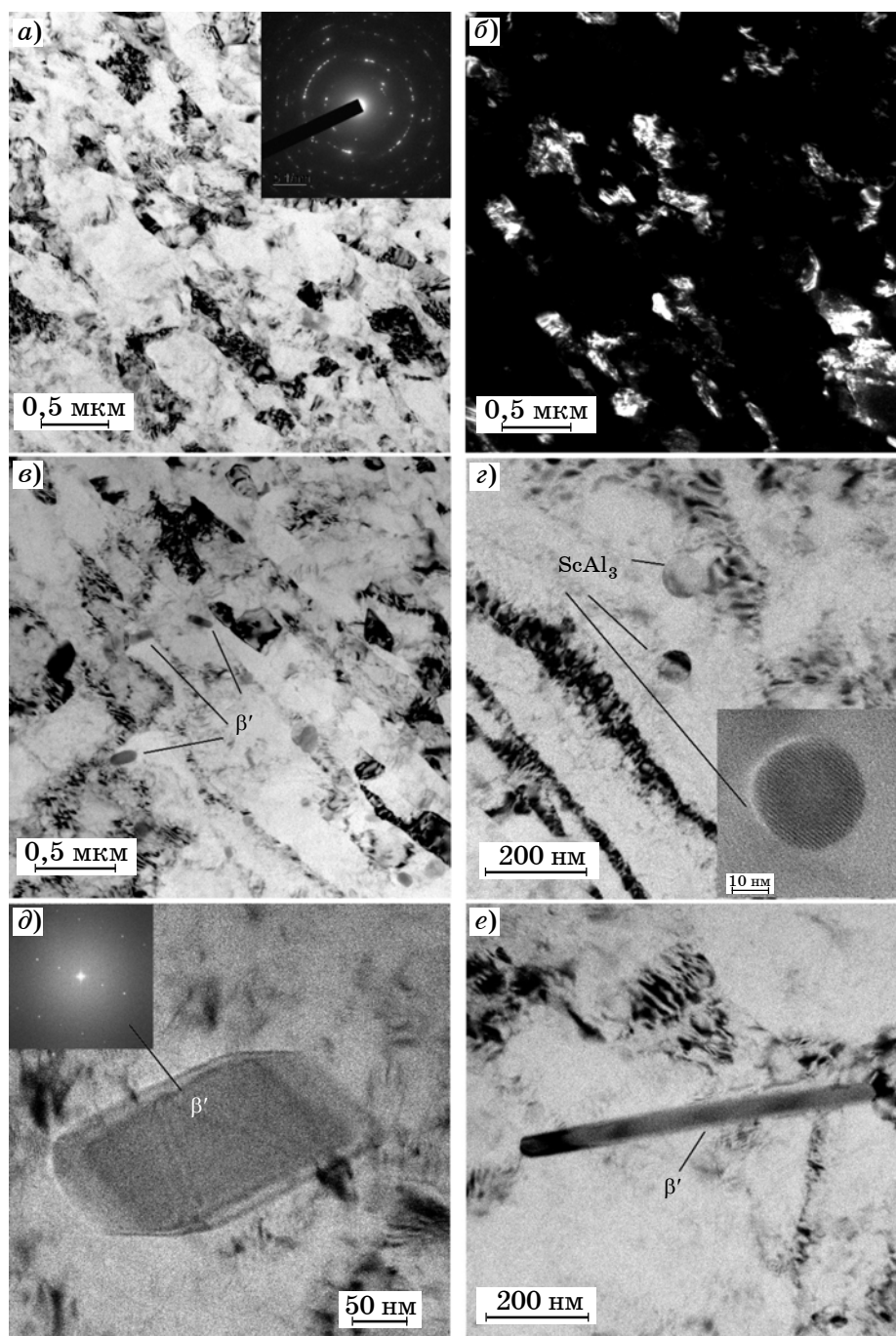


Фиг. 6. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) после РКУП с последующим старением при 190 °С и выдержке 2 ч: а, в, д, е — изображения в светлом поле; б — изображение в темном поле; з — высокоразрешающая ПЭМ с изображением дисперсоидов (Sc_{1-x}Hf_x)Al₃ и β'-фазы

онными перемычками (фиг. 5, а, в). В полосах сдвига происходит образование зерен размером 100—500 нм (фиг. 5, в) с встречающимся двойным контрастом по границам. В структуре наблюдали большое количество дисперсоидов (Sc_{1-x}Zr_x)Al₃, которые хорошо видны на изображении в темном поле (фиг. 5, б). Высокорастворимая ПЭМ позволила определить размеры дисперсоидов (10—20 нм) и выявить тонкие игольчатые выделе-

ния β'-фазы длиной 20—30 нм (фиг. 5, з). Контраст в виде кофейного зерна указывает на место зарождения дисперсоидов (фиг. 5, з) [22].

Микроструктура сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) после РКУП с последующим старением в течение 2 ч при температуре 190 °С представлена преимущественно субзеренной УМЗ структурой (фиг. 6). На вставке к фиг. 6, б представлена кольцевая электронограмма с

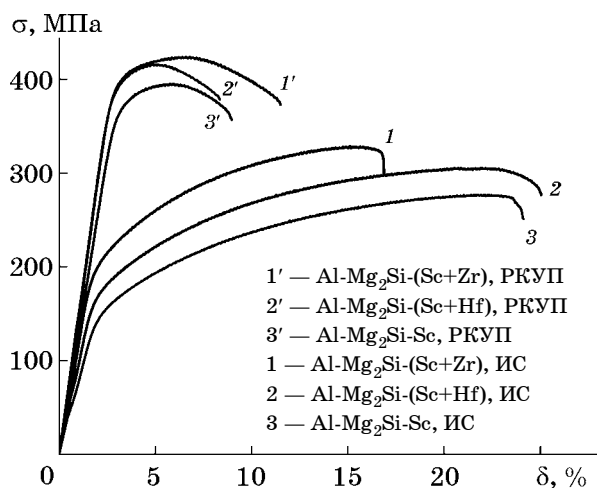


Фиг. 7. Микроструктура (ПЭМ) сплава Al-Mg₂Si-Sc после РКУП с последующим старением при 190 °С в течение 2 ч: а, в—е — изображения в светлом поле; б — изображение в темном поле

редкими точечными рефлексами. В данном сплаве измельчение структуры шло через формирование ячеистой структуры с толстыми дислокационными стенками. В микроструктуре наблюдалось большое количество дисперсоедов (Sc_{1-x}Hf_x)Al₃ размером 10—20 нм (фиг. 6, а, б). При кратном увеличении анализируемого поля (фиг. 6, в) видна повышенная плотность выделения дисперсоедов, которая визуальнo превышает плотность дисперсоедов в сплаве (Sc_{1-x}Zr_x)Al₃. Высокора-

решающая микроскопия позволяет выявить очень дисперсные, практически точечные выделения β'-фазы высокой плотности. В структуре часто встречаются сформированные зерна (фиг. 6, д) размером 100—200 нм с характерным двойным контрастом по границам. Иногда встречаются крупные частицы дисперсоедов, оставшиеся после закалки (фиг. 6, е).

Микроструктура сплава Al-Mg₂Si-Sc после РКУП и старения, представленная на фиг. 7, состоит преимущественно из зерен, на что



Фиг. 8. Диаграммы деформации при растяжении сплавов Al-Mg₂Si в исходном состоянии (после закалки) и после РКУП (на осях: σ — напряжение; δ — деформация)

указывает кольцевая электронограмма на вставке фиг. 7, а с большим количеством отдельных рефлексов.

Измельчение структуры происходило через деление полос сдвига дислокационными стенками (фиг. 7, а, в). Средний размер зерна по изображению в темном поле (фиг. 7, б) составил 207 ± 23 нм. Изредка в структуре наблюдались хорошо различимые выделения β' -фазы в виде столбчатых выделений прямоугольного сечения толщиной 40—180 нм

и длиной до 600 нм (фиг. 7, в, д, е). Данные частицы достаточно крупные и их состав (β') подтвержден как методами ПЭМ, ЭДС, так и рефлексам на электронограмме, взятыми от отдельной частицы (фиг. 7, д). Дисперсоиды в структуре деформированного сплава Al-Mg₂Si-Sc после старения встречались редко (фиг. 7, е). Размер частиц ScAl₃ составлял 20—30 нм.

Механические свойства исследуемых сплавов определяли в исходном состоянии после закалки, после РКУП и для двух этих обработок после старения при 190 °С. Выдержка при старении для деформированных образцов составила 2 ч, для исходного состояния — 45 ч. На фиг. 8 приведены диаграммы деформации при растяжении сплавов Al-Mg₂Si в исходном состоянии (ИС) и после РКУП.

Результаты механических испытаний сплавов в исходном состоянии, представленные в табл. 2 и на фиг. 8, хорошо коррелируют с данными о микроструктуре сплавов Al-Mg₂Si после закалки (см. фиг. 1). Мелкозернистая структура сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Zr), средний размер зерна в котором на порядок меньше размеров зерна в сплавах Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) и Al-Mg₂Si-Sc, с выделениями второй фазы по границам зерна обладает более высоким уровнем прочностных характеристик и значимо меньшей пластичностью ($\sigma_b = 322 \pm 5$

Таблица 2

Механические свойства сплавов системы Al-Mg-Sc в исходном состоянии до и после старения, после РКУП и после РКУП и старения

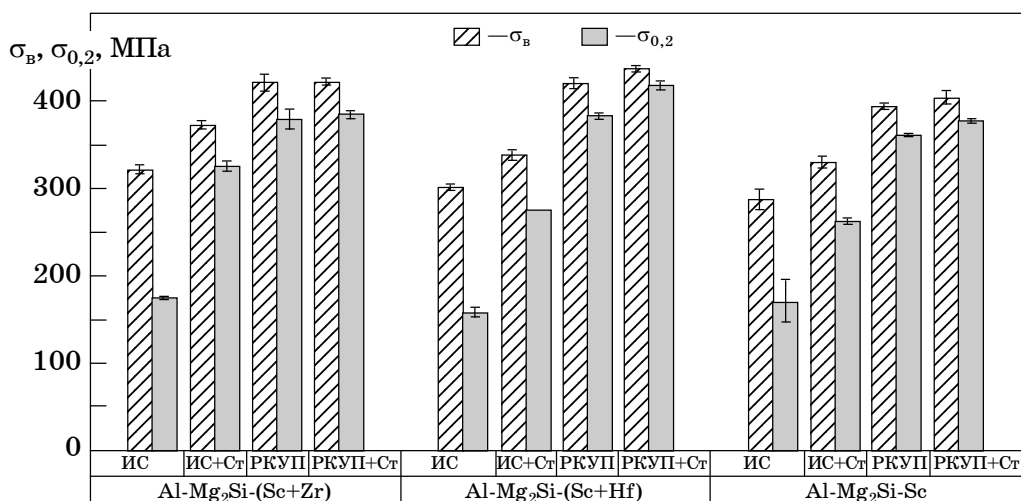
Сплав	Обработка	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ , %
		МПа		
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Zr)	Исходное состояние	322±5	176±2	12,3±1,9
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Hf)	»	302±3	159±5	20,4±2,0
Al-Mg ₂ Si-Sc	»	288±11	170±25	19,2±1,2
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Zr)	Исходное состояние + старение (190 °С, 45 ч)	373±4	326±5	13,0±1,0
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Hf)	»	339±6	275±0	12,8±1,1
Al-Mg ₂ Si-Sc	»	331±6	264±2	12,2±0,2
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Zr)	РКУП	422±9	380±11	11,0±0,5
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Hf)	»	421±6	386±1	9,3±2,0
Al-Mg ₂ Si-Sc	»	395±3	363±3	8,0±0,5
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Zr)	РКУП + старение (190 °С, 2 ч)	423±3	385±4	13,0±2,0
Al-Mg ₂ Si-(Sc+Hf)	»	438±4	420±4	11,2±0,1
Al-Mg ₂ Si-Sc	»	405±7	380±3	10,0±3,3

МПа; $\sigma_{0,2} = 176 \pm 2$ МПа; $\delta = 12,3 \pm 1,9\%$). Сплавы Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) и Al-Mg₂Si с одинаковым размером зерен в диапазоне 200—250 мкм и второй фазой, распределенной скорее внутри зерна, чем по границам, демонстрировали лучшую пластичность: $\delta = 20,4 \pm 2,0$ и $19,2 \pm 1,2\%$, а также похожий уровень прочности: $\sigma_b = 302 \pm 3$ и 288 ± 11 МПа для сплавов Al-Mg₂Si-(Sc+Hf) и Al-Mg₂Si-Sc соответственно. Большая прочность сплава Al-Mg₂Si-(Sc+Hf), вероятно, вызвана наличием дисперсоеидов в сплаве, которые остались в структуре после деформации и старения (см. фиг. 6, е).

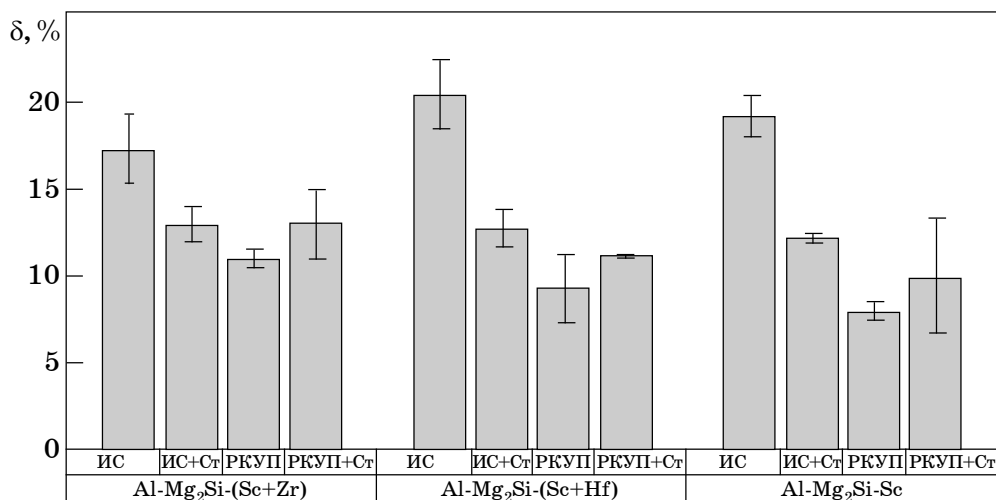
Старение сплавов в исходном состоянии при температуре 190 °С с выдержкой 45 ч повышает предел их прочности всего на 30—40 МПа. При этом если пластичность сплава, легированного совместной добавкой (Sc+Zr), не изменяется, то пластичность спла-

вов, легированных скандием и совместной добавкой (Sc+Hf), уменьшается до уровня для сплава с (Sc+Zr), видимо, за счет выделения и укрупнения частиц второй фазы (см. табл. 2, фиг. 9, 10).

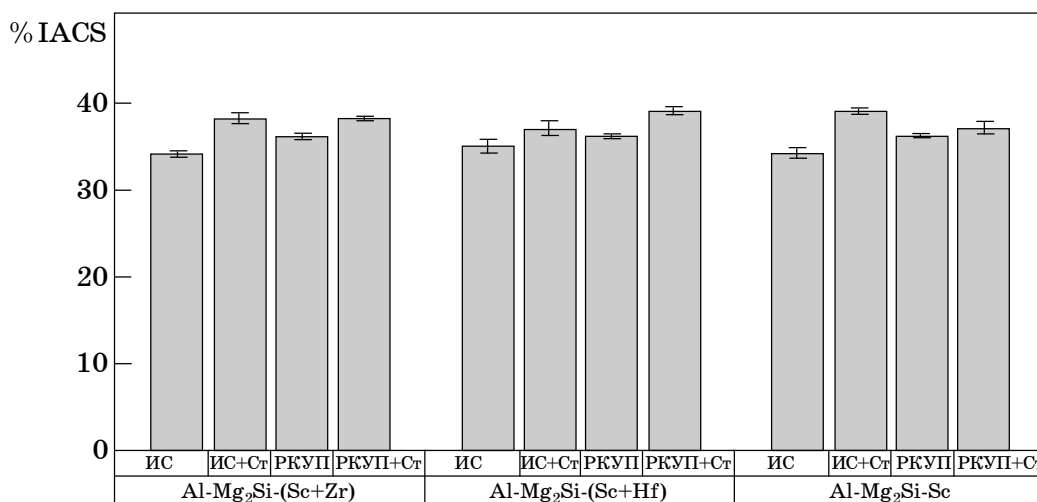
После обработки РКУП отмечено повышение прочностных характеристик сплавов Al-Mg₂Si в 1,3—1,4 раза (см. табл. 2, фиг. 9) за счет формирования в них УМЗ структуры при пластичности, близкой к пластичности в исходном состоянии после старения (см. табл. 2, фиг. 10). При этом в сплавах после РКУП старение приводит к небольшому росту как прочности (табл. 2, фиг. 9), так и пластичности (табл. 2, фиг. 10) за счет компенсации процессов старения процессами возврата, связанными с перестройкой дислокационной структуры.



Фиг. 9. Гистограмма сравнения прочностных характеристик сплавов Al-Mg₂Si в исходном состоянии (ИС), с последующим старением (ИС+Ст), после РКУП и РКУП с последующим старением (РКУП+Ст)



Фиг. 10. Гистограмма сравнения пластичности сплавов Al-Mg₂Si в исходном состоянии (ИС), с последующим старением (ИС+Ст), после РКУП и РКУП с последующим старением (РКУП+Ст)



Фиг. 11. Гистограмма сравнения удельной электрической проводимости (% IACS) сплавов Al-Mg₂Si в исходном состоянии (ИС), с последующим старением (ИС+Ст), после РКУП и РКУП с последующим старением (РКУП+Ст)

Следует отметить, что РКУП, как и старение сплавов в исходном и деформированном состояниях, незначительно повышает удельную электропроводность сплавов (фиг. 11). Это может быть связано с выделением упрочняющих частиц уже при температуре деформации 150 °C в ходе РКУП.

Выводы. 1. Показано формирование зеренно-субзеренной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в сплавах Al-Mg₂Si-(Sc + Zr), Al-Mg₂Si-(Sc + Hf) и Al-Mg₂Si-Sc.

2. Установлено повышение прочностных характеристик сплавов Al-Mg₂Si после использования равноканального углового пресования (РКУП) в результате формирования в них УМЗ структуры при некотором снижении пластичности.

3. Выявлены одинаковое изменение твердости и удельного электросопротивления в процессе старения и практически одинаковые значения прочностных характеристик сплавов Al-Mg₂Si с добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf). Эффект обусловлен одинаковым характером распада пересыщенного твердого раствора, который определяется одинаковой последовательностью выделения упрочняющих β''- и β'-фаз и дисперсоеидов в сплавах с совместными добавками (Sc + Zr) и (Sc + Hf).

4. Отмечено, что наряду с распадом твердого раствора с выделением упрочняющих частиц при старении сплавов Al-Mg₂Si после РКУП протекают процессы возврата, связанные с перестройкой дислокационной структуры, что может приводить к одновременному повышению прочности и пластичности.

5. Отмечено повышение удельной электропроводности сплавов Al-Mg₂Si после РКУП, а также после их старения как в исходном, так и деформированном состояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch, J. Recent development in aluminium for automotive applications / J. Hirsch // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. V.24. P.1995—2002. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63305-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63305-7)
2. Miller, W. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry/ W. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vierregge // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V.280. P.37—49. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00653-X)
3. Polmear, I. Light alloys : from traditional alloys to nanocrystals / I. Polmear. — Elsevier, 2005.
4. Williams, J.C. Progress in structural materials for aerospace systems / J.C. Williams, J.E.A. Starke // Acta Materialia. 2003. V.51. P.5775—5799.
5. Thomas, G. The ageing characteristics of aluminum alloys electron-transmission studies of Al-Mg-Si alloys / G. Thomas // J. Institute of Metals. 1961. V.62. Is.90. P.57—63.
6. Miao, W.F. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022 / W.F. Miao, D.E. Laughlin // Scripta Materialia. 1999. V.40. P.873—878.
7. Miao, W.F. Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022 / W.F. Miao, D.E. Laughlin // Met. Mater. Trans. A. 2000. V.31. P.361—371.
8. Marioara, C.D. The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β' phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy / C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen // Acta Materialia. 2003. V.51. P.789—796.
9. Chakrabarti, D.J. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin // Progress in Mater. Sci. 2004. V.49. P.389—410.

10. *Cai, M.* A systematic comparison of static and dynamic ageing of two Al-Mg-Si alloys / M. Cai, D.P. Field, G.W. Lorimer // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V.373. P.65—71.
11. *Yassar, R.S.* The effect of predeformation on the β' and β'' precipitates and the role of Q' phase in an Al-Mg-Si alloy. AA6022 / R.S. Yassar, D.P. Field, H. Weiland // *Scripta Materialia*. 2005. V.53. P.299—303.
12. *Werenskiold, J.C.* Microstructure and texture evolution during ECAP of an Al-Mg-Si alloy : Observations, mechanisms and modeling / J.C. Werenskiold, H.J. Roven // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V.410. P.174—177.
13. *Елагин, В.И.* Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами / В.И. Елагин. — М. : Металлургия, 1975. 248 с.
14. *Рохлин, Л.Л.* Влияние скандия совместно с цирконием на рекристаллизацию алюминиевых сплавов системы Al-Mg₂Si / Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, И.Е. Тарытина // *Металлы*. 2015. №3. С.51—59.
15. *Meng, Y.*, Effect of minor Zr and Sc on microstructures and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu-Cr-V alloys / Y. Meng, Z.-h. Zhao, J.-Z. Cui // *Transaction Nonferrous Metals Society of China*. 2013. V.23. P.1882—1889.
16. *Vevecka, A.* A characterization of microstructure and microhardness on longitudinal planes of an Al-Mg-Si alloy processed by ECAP / A. Vevecka, M. Cabibbo, T.G. Langdon // *Mater. Characterization*. 2013. V.84. P.126—133.
17. *Samaee, M.* Simultaneous improvements of the strength and ductility of fine-grained AA6063 alloy with increasing number of ECAP passes / M. Samaee, S. Najafi, A.R. Eivani, H.R. Jafarian, J. Zhou // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V.669. P.350—357.
18. *Mirzakhani, B.* Combination of severe plastic deformation and precipitation hardening processes affecting the mechanical properties in Al-Mg-Si alloy / B. Mirzakhani, Y. Payandeh // *Mater. Design*. 2015. V.68. P.127—133.
19. *Yuan, S.* Correlation between homogenization treatment and subsequent hot extrusion of Al-Mg-Si alloy / S. Yuan, L. Chen, J. Tang, G. Zhao, C. Zhang, J. Yu // *J. Mater. Sci.* 2019. V.54. Is.13. P.9843—9856.
20. *Zhu, S.* Design of solute clustering during thermomechanical processing of AA6016 Al-Mg-Si alloy / S. Zhu, H.-C. Shih, X. Cui, C.-Y. Yu, S.P. Ringer // *Acta Materialia*. 2021. V.203. Art.116455.
21. *Frock, H.* Influence of solution-annealing parameters on the continuous cooling precipitation of aluminum alloy 6082 / H. Frock, B. Milkereit, P. Wiechmann, A. Springer, M. Sander, O. Kessler, M. Reich // *Metals*. 2018. V.8. Is.4. P.265.
22. *Bochvar, N.R.* Effect of cold plastic deformation and subsequent aging on the strength properties of Al-Mg₂Si alloys with combined (Sc + Zr) and (Sc + Hf) additions / N.R. Bochvar, O.V. Rybalchenko, N.P. Leonova, N.Yu. Tabachkova, G.V. Rybalchenko, L.L. Rokhlin // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V.821. Art.153426.

УДК 620.187

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В СПЛАВЕ Инконель 718¹

©2023 г. И.В. Боровицкая^{1*}, А.С. Демин^{1*}, О.А. Комолова^{1*}, С.В. Латышев^{1*,2*},
С.А. Масляев^{1*}, А.Б. Михайлова^{1*}, И.С. Монахов^{1*,3*}, Е.В. Морозов^{1*},
В.Н. Пименов^{1*}, Г.Г. Бондаренко^{3*}, А.И. Гайдар^{4*}, И.А. Логачев^{5*}, Е.В. Матвеев^{4*}

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

^{2*}Московский технический университет связи и информатики, Москва

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

^{4*}НИИ Перспективных материалов и технологий, Москва

^{5*}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Поступила в редакцию 9 февраля 2023 г.

После доработки 23 марта 2023 г. принята к публикации 28 апреля 2023 г.

Представлены результаты исследования воздействий импульсных потоков ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) на сплав Инконель 718, приготовленный по аддитивной технологии методом селективного лазерного сплавления с последующей термической обработкой. Определены основные структурные изменения в облученном поверхностном слое (ПС) для двух режимов облучения: мягкого (с плотностью мощности излучения $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² при длительности импульса $\tau = 50$ нс) и жесткого (при $q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс). Число импульсных воздействий в каждом режиме $N = 10$ и 20 . Установлено, что в исходном состоянии и после облучения структура исследуемого сплава представляет собой однофазный твердый раствор на основе никеля с ГЦК решеткой. Воздействие на сплав импульсных потоков ИГ и ГП приводит к изменению его исходной текстуры в направлении $\langle 220 \rangle$ на текстуру $\langle 111 \rangle$. Указанное изменение текстуры способствовало протеканию наблюдаемого в облученном ПС процесса пластической деформации, при которой в металлах с ГЦК решеткой под действием приложенных термических напряжений скольжение идет преимущественно по плоскостям $\{111\}$. Отмечено влияние режима облучения исследуемого сплава на параметр его кристаллической решетки. В мягком режиме воздействия потоков ИГ и ГП величина параметра решетки a снижается по сравнению с исходным значением, что может быть связано с действием остаточных макронапряжений, а также с испарением из ПС атомов примесных элементов, расположенных в междоузлиях решетки. В жестком режиме облучения параметр a возрастает, что обусловлено доминирующим влиянием механизма имплантации в сплав ионов гелия, способствующего росту величины a . Показано, что наблюдаемые структурные изменения в ПС сплава приводят к уменьшению микротвердости и разупрочнению переплавленного слоя. Методом численного моделирования оценена роль термических и ударно-волновых воздействий в процессах пластической деформации и структурных изменений в ПС при реализованных условиях облучения.

Ключевые слова: импульсные потоки; гелиевая плазма; ионы гелия; плазменный фокус; пластическая деформация; микротрещины; текстура; параметр решетки.

Известно [1—3], что воздействие импульсных радиационных потоков на материалы может приводить к заметным структурным изменениям в облучаемых поверхностных слоях (ПС). Наиболее существенные изменения структурного состояния ПС наблюдаются

в жестких условиях импульсных воздействий, когда радиационно-термические потоки генерируют резкое возрастание температуры ПС до значений выше порога плавления материала [4—8]. При этом характер изменения исходного структурно-фазового состояния материала зависит как от условий эксперимента (вид излучений; плотность потока энергии частиц, падающих на образец; длительность импульсных воздействий

¹Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00 и финансово поддержана Межгосударственным Агентством по Атомной Энергии (гранты IAEA CRP №23664 и № 24080).

и др.), так и от характеристик облучаемого материала (температура плавления; механические свойства; наличие легирующих элементов; технология приготовления и др.).

В настоящее время все более широкое распространение при производстве металлических материалов и изделий приобретают аддитивные технологии [9—13], которые в частности в авиакосмической промышленности активно применяются при производстве жаропрочных материалов на основе никеля. К таким материалам относится сплав Инконель 718, основу которого составляют никель, хром и железо. Обладая высоким уровнем механических и физико-химических свойств, этот сплав сохраняет их стабильность при температурах почти до 800 °С и применяется в ответственных узлах авиационной и космической техники — в реактивных двигателях, газовых турбинах и др. [14—16]. При получении сплава с помощью аддитивной технологии важной является оценка влияния температурно-временных характеристик этого технологического процесса на структурно-фазовое состояние и свойства получаемого материала [17—19]. Не меньший интерес вызывает вопрос о поведении рассматриваемого сплава в условиях разнообразных внешних воздействий, в частности излучений различного вида.

В работе [20] исследовали особенности структурно-фазовых изменений в ПС сплава Инконель 718, приготовленного по аддитивной технологии, при импульсных воздействиях потоков ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) в режиме облучения ниже порога плавления ПС. Повреждаемость указанного сплава в более жестких условиях импульсного воздействия потоков ИГ и ГП, при которых происходили процессы плавления и эрозии облучаемого ПС, изучалась в работе [21].

В настоящей работе исследовалось влияние мощных импульсных воздействий потоков ИГ и ГП, генерируемых в установке Плазменный фокус (ПФ), на структурно-фазовое состояние сплава Инконель 718, приготовленного по аддитивной технологии методом селективного лазерного сплавления с последующей термической обработкой (закалка + старение). Одновременно изучалась возможность модифицирования структуры облучаемого ПС мощными импульсными пучково-плазменными потоками для улучшения поверхностных свойств сплава.

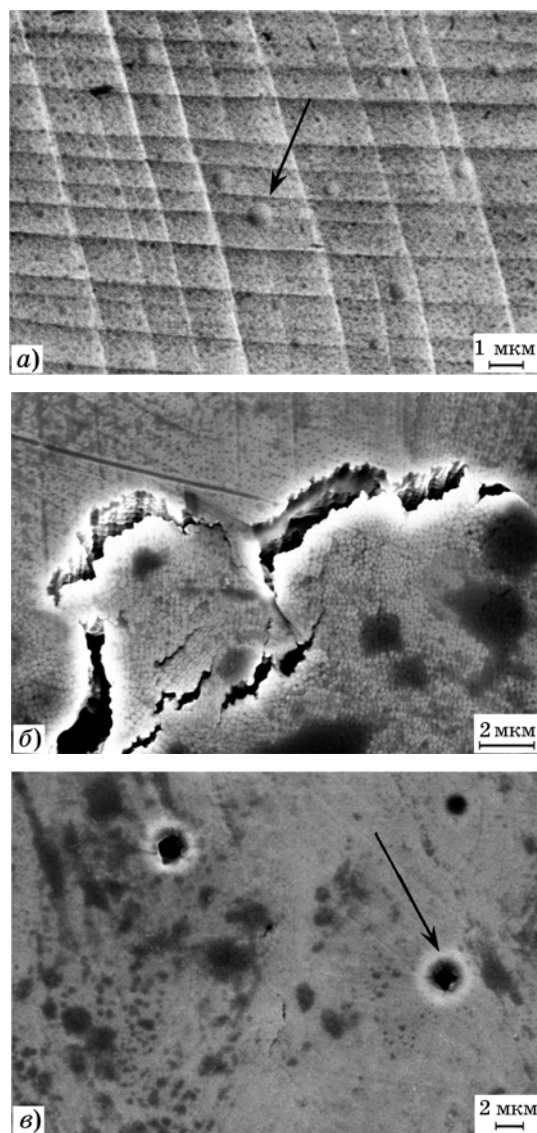
Методика облучения и исследования.

Материал, схема установки и условия облучения сплава Инконель 718 детально изложены в работе [21]. Здесь мы кратко отметим, что образцы данного сплава, приготовленные по аддитивной технологии методом селективного лазерного сплавления с последующей термической обработкой (закалка + старение) и размером $\sim 10 \times 10 \times 1$ мм, размещали в катодной зоне рабочей камеры установки ПФ «Вихрь» с энергетическим запасом в конденсаторах $\sim 2,1$ кДж. В качестве рабочего газа использовали гелий при давлении в камере $p_{\text{He}} \approx 300$ Па. При импульсных разрядах на образцы действовали импульсные потоки ИГ и ГП в двух режимах облучения: мягком (расстояние от анода ПФ до образца-мишени $L = 8$ см, плотность мощности излучения $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² при длительности импульса $\tau = 50$ нс) и жестком ($L = 4$ см, $q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс). Как указано в работе [21], при каждом импульсном разряде на образец-мишень действовали потоки ИГ (распространяются внутри конуса с углом при вершине в зоне максимального сжатия плазмы $\sim 30^\circ$) и ГП (распространяются внутри полного телесного угла). Оба потока действуют на облучаемый образец практически одновременно, и приведенные значения q для каждого из двух режимов облучения являются интегральными величинами, характеризующими степень ионно-плазменного воздействия на материал. Число импульсных воздействий в экспериментах $N = 10$ и 20. Временной интервал между импульсными воздействиями 3—5 мин. За это время в образцах достигалось термически равновесное состояние.

Микроструктуру образцов и элементный состав ПС исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss с приставкой для РСМА.

Рентгенофазовый анализ ПС проводили посредством регистрации рентгеновских дифракционных спектров образцов на рентгеновском дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku (Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX. Съемку выполняли в CuK_α -излучении. Фазовый анализ образцов проведен в программном комплексе PDXL с использованием базы данных ICDD.

Микротвердость $HV_{0,05}$ определяли методом инструментального (кинетического) индентирования [22, 23] на микротвердомере Shimadzu DUN-211S (Япония) с использованием алмазного индентора Виккерса в виде пирамиды с квадратным основанием (угол между боковыми гранями 136°) при нагрузке $F_{\max} = 500$ мН и выдержке 5 с. Значение каждого из параметров определено по результатам обработки десяти отдельных измерений с доверительной вероятностью $\alpha = 0,95$. Погрешность измерений величины

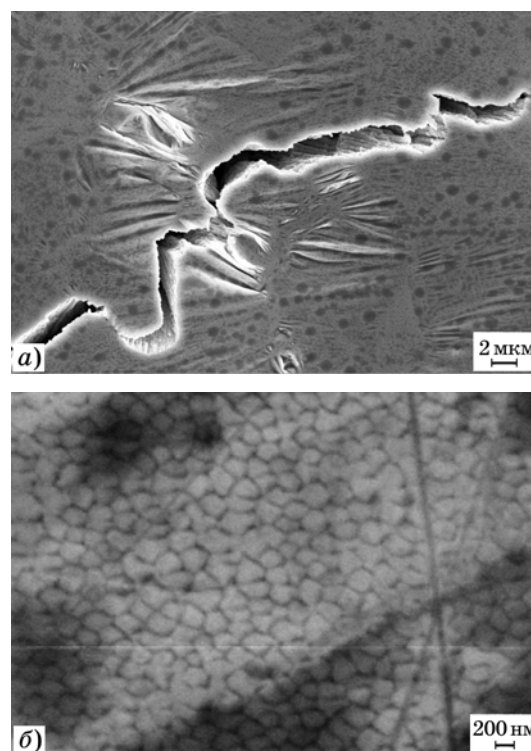


Фиг. 1. Микроструктура (СЭМ) участков центральной зоны поверхности сплава Инконель 718, облученного потоками ИГ и ГП в мягком режиме при $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см², $\tau = 50$ нс, $N = 10$ (а) и в жестком режиме при $q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс с числом импульсных воздействий $N = 10$ (б) и 20 (в). Стрелками отмечены блистеры с неразрушенными (а) и разрушенными (в) оболочками

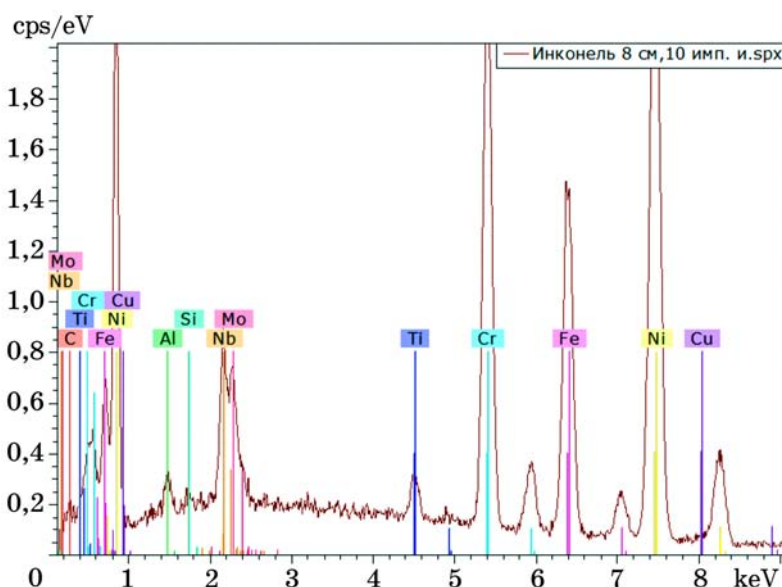
$HV_{0,05}$ микротвердомером DUN-211S, определенная по методике [23], не превышала 10%.

Для оценки термического и ударно-волнового воздействия пучка быстрых высокоэнергетических ионов на исследуемый сплав, а также эволюции температурных изменений в облученном ПС использовали метод численного моделирования [24, 25], для которого, как показал анализ, при реализованных условиях облучения применима одномерная модель расчета.

Результаты исследования и их обсуждение. Микроструктура сплава в разных режимах облучения. В работе [21] было отмечено, что в ряде участков ПС после воздействия на сплав потоков ИГ и ГП в мягком режиме облучения наблюдаются четкие линии скольжения, свидетельствующие о протекании процесса пластической деформации. При жестком режиме облучения линии скольжения в ПС становятся менее выраженными (фиг. 1, а—в), что, как правило, указывает на снижение интенсивности этого процесса. Отмеченное различие связано, по-видимому, с более сильной повреждаемостью ПС сплава в жестком режиме облучения: нали-



Фиг. 2. Микроструктура (СЭМ) участков с микротрещиной и тонкой сморщенной пленкой (а) и ячеистым характером ПС (б) сплава Инконель 718, облученного потоками ИГ и ГП в жестком режиме ($q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс) при $N = 20$



Фиг. 3. Рентгеновский спектр (PCMA) элементов в ПС образца сплава Инконель 718 после облучения потоками ИГ и ГП в мягком режиме ($q_0 = 2 \cdot 10^8$ Вт/см², $\tau = 50$ нс) при $N = 10$

Таблица 1

Марочный состав сплава Инконель 718 и содержание элементов в его ПС в исходном состоянии и после облучения потоками ИГ и ГП в мягком режиме

Образец	Содержание элемента, мас. %									
	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Si	C	Cu
Марочный состав	50,0—55,0	17,0—21,0	Остальное	4,75—5,50	2,80—3,30	0,65—1,15	0,20—0,80	<0,35	<0,08	<0,3
Исходный	51,88 ±1,50	18,60 ±0,57	17,62 ±0,55	4,22 ±0,22	2,76 ±0,16	1,07 ±0,08	0,40 ±0,06	0,13 ±0,04	3,05 ±1,13	0,27 ±0,06
Облученный	50,0 ±1,34	17,5 ±0,5	16,7 ±0,47	5,9 ±0,25	2,72 ±0,13	0,88 ±0,06	0,66 ±0,07	0,24 ±0,04	4,9 ±1,15	0,54 ±0,06

чие более выраженного волнообразного рельефа поверхности с присутствием на ней микротрещин; следы «загрязнения» осажденными элементами (темные пятна на фиг. 1, б, в), а также блистеры с разрушенными оболочками (фиг. 1, в) и участки тонкой пленки (фиг. 2, а). В то же время возрастание плотности мощности излучения примерно на порядок величины при $N = 20$ способствовало более четкому выявлению мелкоячеистого характера облученной поверхности (фиг. 2, б). Обращает также на себя внимание то, что в мягком режиме облучения оболочки блистеров не разрушались (см. фиг. 1, а), а их размер значительно меньше (<1 мкм), чем у разрушенных блистеров в жестком режиме облучения (фиг. 1, в).

Элементный состав поверхностного слоя. Результаты элементного анализа ПС исследуемого сплава в исходном состоянии и пос-

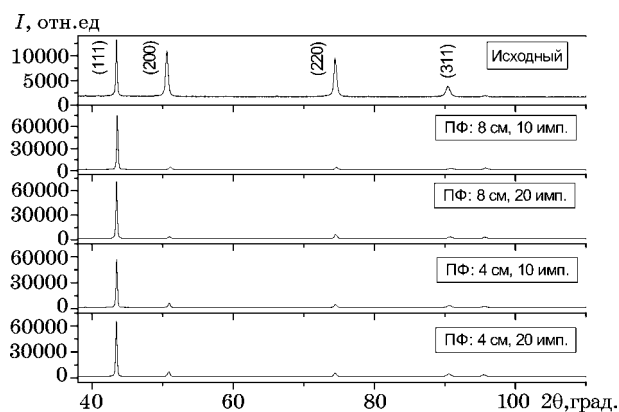
ле облучения в мягком режиме, полученные методом локального PCMA, представлены на фиг. 3 и в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведен также марочный состав сплава. Анализ показал, что в облученном ПС концентрация элементов сплава близка к их содержанию в исходном состоянии (см. табл. 1). Однако в отличие от исходного состава сплава несколько снизилось содержание основных (Ni, Cr, Fe) и возросло содержание других (Nb, Al, Si, C и Cu) элементов. Ниобий и медь входили в состав анода и осаждались на поверхность облучаемого образца, испаряясь с анода установки ПФ пучком электронов при импульсных разрядах. Алюминий, кремний и углерод входили в состав функциональных материалов, распылялись и испарялись плазмой. Углерод мог также входить в состав рабочего газа как примесный элемент. На поверхности облученного спла-

ва при высоких температурах, достигаемых в моменты импульсных воздействий потоками ИГ и ГП, углерод взаимодействовал с элементами сплава, что, по-видимому, способствовало образованию в отдельных участках наблюдаемой тонкой пленки (см. фиг. 2).

Эффекты «загрязнения» участков поверхности углеродом с наличием следов в виде пятен с характерным размером порядка ~ 1 мкм (см. фиг. 1, б) и образованием тонкой пленки в виде ряби (см. фиг. 2, а) наблюдались как в мягком, так и жестком режимах облучения [21]. В тех локальных участках облученного ПС, где углерод, взаимодействуя с другими элементами поверхности, способствовал образованию пленки, она впоследствии (на стадии охлаждения) сжималась в виде ряби. Скорее всего, это было следствием более высокой, чем у сплава, температуры плавления материала пленки и различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

В отличие от результатов работы [20], в которой после воздействия на сплав Инконель 718 потоков ИГ и ГП при оплавлении локальных участков поверхности вследствие флуктуации температуры наблюдали включения в виде сложных карбидов, содержащих ниобий, титан и другие элементы, в настоящей работе подобных включений после проведенных в ПФ экспериментов не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев. На фиг. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов сплава Инконель 718 до и после облучения в установке ПФ. Исследования показали, что в исходном состоянии и после облучения структура образцов представляет собой однофазный твердый раствор на основе никеля с ГЦК решеткой. Поверхность образцов до облучения отличалась от стандартного отожженного образца незначительной текстурой, выраженной в формировании предпочтительной ориентации кристаллитов по плоскостям (220), проявившейся в увеличении интенсивности рефлекса (220). В результате облучения ориентация кристаллитов в поверхностном слое изменялась, наблюдалось упорядочение кристаллитов по плоскостям (111), что предположительно обусловлено преимущественно процессами, связанными с градиентом теплоотвода при кристаллизации оплавленного ПС. В металлах с ГЦК решеткой сколь-



Фиг. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов сплава Инконель 718 в исходном состоянии и после воздействия потоков ИГ и ГП в мягком (при расстоянии между образцом и анодом $L = 8$ см) и жестком ($L = 4$ см) режимах облучения

жение, как правило, идет по плоскостям (111) в направлении с наиболее плотной упаковкой $\langle 110 \rangle$ [2]. Возникновение в ПС образцов сплава после облучения текстуры $\langle 111 \rangle$ способствует наблюдаемому пластическому течению [21], а на отдельных участках и образованию «блочной» структуры (см. фиг. 1, а). Подобную картину наблюдали в медном сплаве Cu-10Ga-4Ni после воздействия на него импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы в установке ПФ [26].

В табл. 2 представлены результаты измерения параметра решетки a в исходном и облученных образцах исследуемого сплава. Из таблицы видно, что в мягком режиме облучения (расстояние образца от анода $L = 8$ см) величина a несколько снижается по сравнению с исходным значением, а в жестком режиме обработки сплава ($L = 4$ см), наоборот, параметр a возрастает, причем более сильно с увеличением числа импульсов N . Такое изменение параметра решетки может быть вызвано одновременным воздействием нескольких факторов, влияющих на величину a . Уменьшение межплоскостных расстояний вблизи обрабатываемой поверхности может быть обусловлено действием остаточных

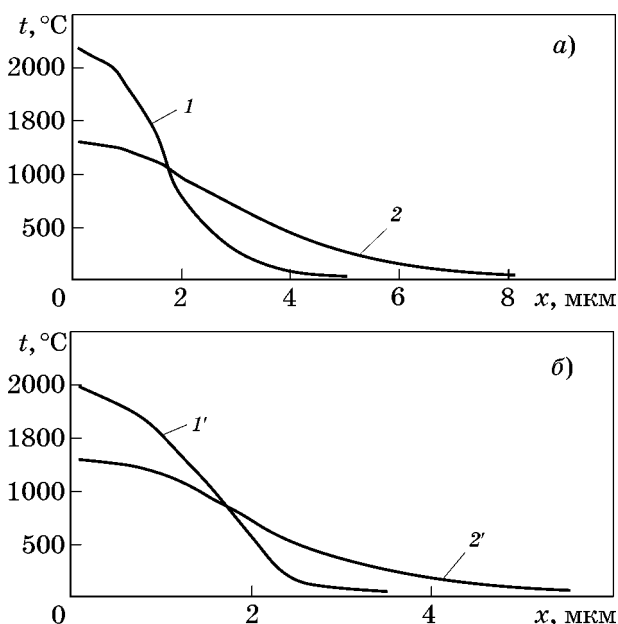
Таблица 2

Параметр решетки a , Å, твердого раствора в образцах сплава Инконель 718 до и после облучения

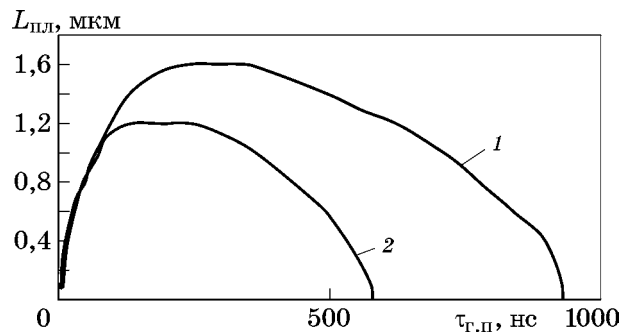
Исходный	Условия облучения в установке ПФ			
	8 см, 10 имп.	8 см, 20 имп.	4 см, 10 имп.	4 см, 20 имп.
3,600(7)	3,596(7)	3,600(3)	3,602(3)	3,605(6)

макронапряжений, вызванных импульсным плазменным воздействием [27], а также частичным испарением из ПС атомов примесных элементов, расположенных в междоузлиях решетки (кислород, углерод и др.). В то же время атомы рабочего газа, имплантированные в образцы сплава при облучении потоками ИГ и ГП и находящиеся в твердом растворе в позициях междоузлий, должны увеличивать период решетки. Конечный результат определяется соотношением этих факторов. В жестком режиме облучения, судя по возрастанию значений параметра a (см. табл. 2) и появлению в ПС блистеров с разрушенными оболочками (см. фиг. 1, в), с приближением образца-мишени к аноду ПФ процесс имплантации атомов гелия в сплав усиливался, и влияние этого фактора на величину параметра a становилось доминирующим.

Термические эффекты в поверхностном слое. На фиг. 5 представлено распределение температуры в ПС сплава Инконель 718 в направлении, нормальном к облучаемой поверхности. Расчет выполнен для двух моментов времени: в мягком режиме облучения кривая 1 соответствует времени $\tau_1 = 300$ нс (момент максимальной толщины расплавленного слоя), кривая 2 — времени $\tau_2 = 900$ нс



Фиг. 5. Распределение температуры в ПС сплава Инконель 718 при облучении в режиме: а — мягком ($q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см², $\tau = 50$ нс); б — жестком ($q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс); x — расстояние от поверхности; 1, 1' 2, 2' — см. в тексте



Фиг. 6. Динамика движения границы плавления $L_{пл}$ ПС сплава Инконель 718 для мягкого (1) и жесткого (2) режимов облучения

(момент окончания процесса кристаллизации — возврата границы плавления к поверхности мишени); в жестком режиме кривая 1' соответствует времени $\tau_1 = 200$ нс, а кривая 2' — времени $\tau_2 = 600$ нс. На фиг. 6 отражена динамика движения границы плавления ПС сплава для обоих режимов облучения.

Ударно-волновое воздействие. Расчеты показали, что в реализованных режимах облучения (мягком при $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см², $\tau = 50$ нс и жестком при $q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс) в результате процесса испарения материала и образования вторичной плазмы на образцы-мишени из сплава Инконель 718 действовали ударные волны [28]. Оценка величины амплитуды давления ударной волны приведена в табл. 3, где T — максимальная температура вторичной плазмы мишени на стадии нагрева (t — то же, °C); L — расстояние от анода ПФ до образца-мишени; $P_{уд}$ — амплитуда давления ударной волны в конце действия ионного пучка; P_A — амплитуда давления ударной волны, рассчитанная по формуле $P_A = (q\rho d/\tau)^{1/2}$, предложенной в работе [26] (ρ — плотность материала; d — глубина пробега быстрых ионов гелия в сплаве Инконель 718, в нашем случае $d \approx 0,5$ мкм [29]).

Из табл. 3 видно, что величина давления ударной волны при жестком режиме облуче-

Таблица 3

Значения максимального давления ударной волны на образцы-мишени из сплава Инконель 718 при воздействии потоков ИГ и ГП

q , Вт/см ²	τ , нс	L , см	T , эВ	t , °C	$P_{уд}$	P_A
					ГПА	
$2 \cdot 10^8$	50	8	1,3	$1,3 \cdot 10^4$	0,3	0,4
$1,5 \cdot 10^9$	25	4	4,3	$4,3 \cdot 10^4$	1,4	1,5

Микротвердость ПС образца сплава Инконель 718 в исходном состоянии и после воздействия потоков ионов гелия и гелиевой плазмы в мягком ($L = 8$ см) и жестком ($L = 4$ см) режимах облучения

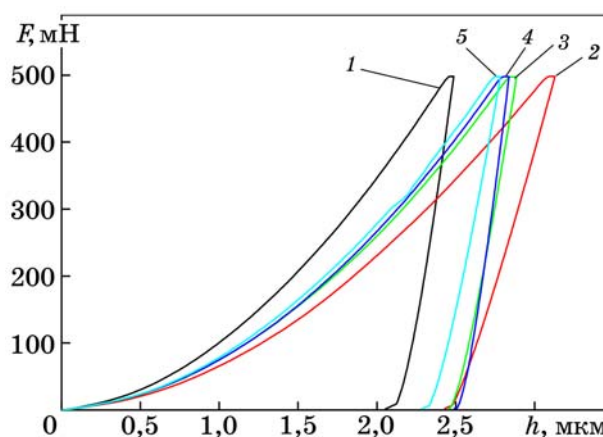
Показатель	Исходный	Условия облучения в установке ПФ				Без оплавления поверхности [20]
		8 см, 10 имп.	8 см, 20 имп.	4 см, 10 имп.	4 см, 20 имп.	
$HV_{0,05}$, МПа	3920	2620	2660	2720	2760	3310
$h_{\max}$, мкм*	2,47	3,18	2,99	2,83	2,90	—

*Максимальная глубина вдавливания индентора.

ния достигает значения предела прочности σ_v исследуемого сплава, полученного с помощью технологии селективного лазерного сплавления [16, 30] ($\sigma_v \approx 1400$ МПа), и несколько превышает его предел текучести ($\sigma_{0,2} \approx 1100$ —1240 МПа). В сочетании с термическими напряжениями, действующими в ПС на стадии охлаждения и затвердевания расплава [21, 26], многократные ударно-волновые воздействия на сплав способствовали протеканию наблюдаемых процессов пластической деформации (см. фиг. 1, а) и образованию поверхностных микротрещин (см. фиг. 1, б и 2, а).

Микротвердость сплава. Результаты измерений микротвердости ПС сплава ($HV_{0,05}$) в исходном и облученном состояниях приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что многократное воздействие на сплав импульсных потоков ИГ и ГП приводит к снижению исходной величины $HV_{0,05}$ примерно на 30% в обоих режимах облучения, что заметно превышает степень снижения микротвердости в условиях облучения сплава без оплавления ПС при использовании в качестве рабочего газа ПФ дейтерия [20]. Отмеченное снижение микротвердости связано с термическим влиянием радиационных потоков, которые в моменты импульсных воздействий способствуют резким импульсным скачком температуры выше порога плавления. Последующие структурные изменения, связанные с кристаллизацией расплавленного ПС с высокой скоростью, приводят к наблюдаемому уменьшению значений $HV_{0,05}$ и снижению упрочнения материала, достигнутого в процессе его получения по аддитивной технологии методом селективного лазерного сплавления.

На фиг. 7 приведены типичные кривые индентирования сплава Инконель 718 после его облучения потоками ИГ и ГП в мягком и жестком режимах. Максимальная глубина вдавливания в сплав индентора $h_{\max} \approx 3$ мкм,



Фиг. 7. Типичные кривые индентирования образцов сплава Инконель 718 до (кр. 1) и после воздействия потоков ИГ и ГП в мягком ($q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см², $\tau = 50$ нс, кр. 2 — $L = 8$ см, 10 имп.; кр. 3 — 8 см, 20 имп.) и жестком ($q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс, кр. 4 — $L = 4$ см, 10 имп.; кр. 5 — 4 см, 20 имп.) режимах облучения в установке ПФ

в то время как по расчетам получена наибольшая толщина оплавленного ПС примерно в два раза меньше ($L_{\text{пл}} = 1,6$ мкм [21]). Другими словами, глубина индентирования охватывала как переплавленный излучением ПС, так и находящийся под ним в зоне термического влияния, но не плавившийся приповерхностный слой. Характер кривых нагрузка—разгрузка (см. фиг. 7) указывает на близость упругих свойств отмеченных слоев для обоих режимов облучения.

Выводы. 1. Проведенное исследование воздействия импульсных потоков ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) на сплав Инконель 718, приготовленный по аддитивной технологии методом селективного лазерного сплавления с последующей термической обработкой, позволило определить основные структурные изменения в облученном поверхностном слое (ПС) для двух режимов облучения: мягкого (плотность мощности излучения $q = 2 \cdot 10^8$ Вт/см² при длительности

импульса $\tau = 50$ нс) и жесткого ($q = 1,5 \cdot 10^9$ Вт/см², $\tau = 25$ нс).

2. Установлено, что в исходном состоянии и после облучения структура исследуемого сплава представляет собой однофазный твердый раствор на основе никеля с ГЦК решеткой.

3. Воздействие на сплав импульсных потоков ИГ и ГП приводит к изменению исходной текстуры в направлении (220) на текстуру (111), определяемую условиями теплоотвода при направленной кристаллизации расплавленного ПС в сторону возрастания температуры. Указанное изменение текстуры способствовало протеканию наблюдаемого в облученном ПС процесса пластической деформации (а на отдельных участках и образованию «блочной» структуры), при которой в металлах с ГЦК решеткой под действием приложенных термических напряжений скольжение идет преимущественно по плоскостям (111).

4. Отмечено влияние режима облучения исследуемого сплава на параметр его кристаллической решетки. В мягком режиме воздействия потоков ИГ и ГП параметр решетки a снижается по сравнению с исходным значением, что может быть связано с действием остаточных макронапряжений, создаваемых импульсным пучково-плазменным воздействием на материал, а также с испарением из ПС атомов примесных элементов, расположенных в междоузлиях решетки. В жестком режиме облучения наблюдается противоположный эффект: параметр a возрастает, что обусловлено доминирующим влиянием механизма имплантации в сплав ионов гелия, способствующих увеличению a .

5. Показано, что наблюдаемые структурные изменения в ПС сплава, генерируемые мощным импульсным облучением, приводят к уменьшению микротвердости и разупрочнению переплавленного слоя.

6. Методом численного моделирования оценена роль термических и ударно-волновых воздействий в процессах пластической деформации и в структурных изменениях ПС в реализованных условиях облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибков, А.А. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин. — М. : Изд-во «Круглый год», 2001. 528 с.
2. Бондаренко, Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел / Г.Г. Бондаренко. — М. : Изд-во Лаборатория знаний, 2016. 462 с.
3. Wang, W. Blister formation of tungsten due to ion bombardment / W. Wang, J. Roth, S. Lindig, C. Wu // J. Nucl. Mater. 2001. V.299. №2. P.124—131.
4. Saw, S. Damage study of irradiated tungsten using fast focus mode of a 2.2 kJ plasma focus / S. Saw, V. Damideh, J. Ali, R. Rawat, P. Lee, S. Lee // Vacuum. 2017. V.144. P.14—20.
5. Paju, J. On the effects of different regimes of plasma pulses affecting the material due to their succession / J. Paju, T. Laas, J. Priimets, V. Berit, V. Shirokova, K. Laas // Nuclear Materials and Energy. 2019. V.18. P.312—320.
6. Позняк, И.М. Эрозия металлов при воздействии интенсивных потоков плазмы / И.М. Позняк, Н.С. Климов, В.Л. Подковыров, В.М. Сафронов, А.М. Житлухин, Д.В. Коваленко // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2012. Вып.4. С.23—33.
7. Чаус, А.С. Формирование структуры быстрорежущей стали при лазерном оплавлении поверхности / А.С. Чаус, А.В. Максименко, Н.Н. Федосенко, Л. Чаплович, В.Н. Мышковец // ФММ. 2019. Т.120. №3. С.291—300.
8. Грибков, В.А. Особенности разрушения металлов при импульсном лазерном и пучково-плазменном воздействии в материаловедческих экспериментах / В.А. Грибков, С.В. Латышев, В.Н. Пименов, С.А. Масляев, Е.В. Демина, А.С. Демин, Е.В. Морозов, Н.А. Епифанов, Е.Е. Казилин, И.П. Сасиновская // Перспективные материалы. 2020. №10. С.34—47.
9. Зленко, М.А. Аддитивные технологии в машиностроении / М.А. Зленко, А.А. Попович, И.Н. Мутылина. — СПб. : Изд. политехнич. ун-та. 2013. 222 с.
10. Thompson, Sc.M. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing. Pt.I. Transport phenomena, modeling and diagnostics / Sc.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, A. Yadollahi // Additive Manufacturing. 2015. V.8. P.36—62.
11. Shamsaei, N. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing. Pt.II. Mechanical behavior, process parameter optimization and control / N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, S. M. Thompson // Additive Manufacturing. 2015. V.8. P.12—35.
12. DebRoy, T. Additive manufacturing of metallic components — process, structure and properties / T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee // Progress in Mater. Sci. 2018. V.92. P.112—224.
13. Ngo, T.D. Additive manufacturing (3D printing) : A review of materials, methods, applications and challenges / T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T. Nguyen // Composites. Pt.B : Engineering. 2018. №143. P.172—196.
14. Фридляндер, И.Н. Машиностроение : энциклопедия / И.Н. Фридляндер, О.Г. Сенаторова, О.Е. Осинцев. — М. : Машиностроение, 2001. Т.П-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / под общ. ред. И.Н. Фридляндера. 880 с.
15. Каблов, Е.Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. — М. : Машиностроение, 1998. 463 с.
16. Бабенцова, Л.П. Механические свойства сплава In718 при статическом и циклическом деформировании / Л.П. Бабенцова, И.В. Анциферова // Современные наукоемкие технологии. 2019. №6. С.14—19.

17. Грязнов, М.Ю. Физико-механические свойства и структура Inconel 718, полученного по технологии послойного лазерного сплавления / М.Ю. Грязнов, С.В. Шотин, В.Н. Чувильдеев // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2014. №4 (1). С.46—51.
18. Рашковец, М.В. Исследование фазового состава никелевого сплава Inconel 718, полученного аддитивной технологией / М.В. Рашковец, А.А. Никулина, О.Г. Климова-Корсмик, К.Д. Бабкин, О.Э. Матц, М. Маццаризи // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2020. Т.22. №3. С.69—81.
19. Рашковец, М.В. Влияние термической обработки на структурно-фазовое состояние и ударную вязкость никелевого сплава Inconel 718 при аддитивном производстве / М.В. Рашковец, Н.Г. Кислов, А.А. Никулина, О.Г. Климова-Корсмик // Фотоника. 2021. Т.15. №7. С.568—575.
20. Боровицкая, И.В. Воздействие импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы на сплав Инконель 718 / И.В. Боровицкая, В.А. Грибков, К.В. Григорович, А.С. Демин, С.А. Масляев, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, Г.С. Спрыгин, А.Б. Цепелев, М.С. Гусаков, И.А. Логачев, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // Металлы. 2018. № 5. С.39—47. — (Borovitskaya, I.V. Effect of Pulsed Helium Ion Fluxes and Helium Plasma on the Inconel 718 Alloy / I.V. Borovitskaya, V.A. Gribkov, K.V. Grigorovich, A.S. Demin, S.A. Maslyaev, E.V. Morozov, V.N. Pimenov, G.S. Sprygin, A.B. Zepelev, M.S. Gusakov, I.A. Logachev, G.G. Bondarenko, A.I. Gaidar // Russian Metallurgy (Metally). 2018. №9. P.826—834. DOI : 10.1134/S0036029518090057.)
21. Боровицкая, И.В. Повреждаемость поверхностного слоя сплава Инконель 718 импульсными пучково-плазменными потоками / И.В. Боровицкая, А.С. Демин, С.В. Латышев, С.А. Масляев, И.С. Монахов, Е.В. Морозов, В.Н. Пименов, И.П. Сасиновская, Г.Г. Бондаренко, А.И. Гайдар // ФХОМ. 2023. №2. С. 5—17.
22. ГОСТ 8.904—2015 (ISO 14577-2:2015). Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. — М. : Стандартинформ, 2016.
23. ГОСТ Р ИСО 6507-1—2007 Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Ч.1. Метод измерения. — М. : Стандартинформ, 2008.
24. Масляев, С.А. Тепловые эффекты при импульсном облучении материалов в установке Плазменный фокус / С.А. Масляев // Перспективные материалы. 2007. №5. С.47—55.
25. Грибков, В.А. Численное моделирование взаимодействия импульсных потоков энергии с материалом в установках Плазменный фокус / В.А. Грибков, С.В. Латышев, С.А. Масляев, В.Н. Пименов // ФХОМ. 2011. №6. С.16—22.
26. Боровицкая, И.В. Влияние облучения высокотемпературной импульсной дейтериевой плазмой на структуру и механические свойства поверхности сплавов систем Cu-Ga и Cu-Ga- Ni / И.В. Боровицкая, В.Н. Пименов, С.А. Масляев, А.Б. Михайлова, Г.Г. Бондаренко, Е.В. Матвеев, А.И. Гайдар, М. Падух, А.С. Демин, Н.А. Епифанов, Е.В. Морозов // Металлы. 2022. №1. С.55—64. — (Borovitskaya, I.V. Effect of High-Temperature Pulsed Deuterium Plasma on the Structure and Mechanical Properties of the Surface of Cu-Ga and Cu-Ga-Ni Alloys / I.V. Borovitskaya, V.N. Pimenov, S.A. Maslyaev, A.B. Mikhailova, G.G. Bondarenko, E.V. Matveev, A.I. Gaidar, M. Padukh, A.S. Demin, N.A. Epifanov, E.V. Morozov // Russian Metallurgy (Metally). 2022. №1. P.48—56. DOI : 10.1134/S0036029522010050.)
27. Перлович, Ю.А. Изменение структуры и текстуры в объеме оболочечных труб из сплавов на основе циркония при ионно-плазменной обработке поверхности / Ю.А. Перлович, М.М. Грехов, М.Г. Исаенкова, В.А. Фесенкоф, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин // Вопр. атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. Т.85. №3. С.59—65.
28. Латышев, С.В. Генерация ударных волн в материаловедческих экспериментах на установках плазменный фокус / С.В. Латышев, В.А. Грибков, С.А. Масляев, В.Н. Пименов, М. Падух, Э. Желиньска // Перспективные материалы. 2014. №8. С.5—10.
29. Физические величины : справочник / под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
30. Педаш, А.А. Структура и свойства образцов из сплава Inconel 718, полученных по технологии селективного лазерного плавления / А.А. Педаш, Н.А. Лысенко, В.В. Клочихин, В.Г. Шило // Авиационно-космическая техника и технология. 2017. Т.143. №8. С.46—54.

УДК 661.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ НАНОКОМПОЗИТОМ Fe-AУ

©2023 г. А.А. Гейдаров, П.Г. Бабаева, А.А. Гулиева, Г.И. Алышанлы, З.А. Джаббарова

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

Поступила в редакцию 20 декабря 2022 г.

После доработки 28 февраля 2023 г. принята к публикации 23 марта 2023 г.

Изучена адсорбция фосфат-ионов из модельных растворов наноккомпозитом на основе трехвалентного оксида-гидроксида железа и активированного угля (Fe-AУ). Исследованы факторы, влияющие на адсорбцию фосфат-ионов: pH раствора; количество адсорбента; начальная концентрация фосфат-ионов в растворе; длительность контакта. Эффективность извлечения фосфат-ионов возрастала с увеличением дозировки адсорбента (от 2,5 до 10 г/л) при исходной концентрации фосфат-ионов 0,1 г/л. Адсорбция хорошо описана изотермами Ленгмюра и Френдлиха. Результаты работы показали, что наноккомпозит Fe-AУ обладает хорошим потенциалом адсорбции фосфат-ионов из алюминатных растворов, что подтверждено анализом СЭМ/ЭДС.

Ключевые слова: адсорбция; фосфат-ионы; наноккомпозит на основе оксида-гидроксида железа и активированного угля.

Важная задача современного глиноземного производства — увеличение комплексного использования глиноземного сырья для расширения ассортимента выпускаемой продукции путем извлечения элементов-примесей (V, P, F и др.) [1].

Содержание пентоксида фосфора в сырье (бокситы, нефелины, алуниты) и промежуточных продуктах производства глинозема находится в пределах от одной десятой доли до одного процента. Так, в стандартном образце алунита пентоксид фосфора содержится в пределах 0,17—0,2%.

По принципиальной схеме комплексной переработки алунита щелочным способом в раствор переходят: алюминий в виде алюмината, калий и натрий в виде сульфатов, а также соединения кремния, галлия, ванадия и фосфора. Ввиду относительной близости химических свойств водных растворов пятивалентных ванадия и фосфора ванадий частично соосаждается с фосфором и выводится из ванадийсодержащего раствора в составе образовавшегося осадка фосфата, что приводит к значительным потерям ванадия. При наличии в оборотных растворах малых количеств примеси фосфора отмечается укрупнение гидрата алюминия, а большие ко-

личества примеси фосфора способствуют его измельчению [2].

При циркуляции алюминатных растворов и выпарке раствора, идущего на выщелачивание последующей порции алунитовой руды, концентрации ванадия и фосфата в растворе возрастают.

По достижении определенной концентрации ванадий совместно с фосфором выпадает в осадок в виде ванадиевого концентрата. Содержание массовых долей в твердой фазе ванадиевого концентрата составляет: V_2O_5 4,9; P_2O_5 12,2; F 2,1 [3]. Концентрацию примесей в промводе фосфорсодержащего осадка следующая, г/л: P_2O_5 0,1; V_2O_5 8,0.

Известно несколько методов извлечения малых содержаний фосфат-ионов из сложно-солевых технологических растворов. Из них наиболее приемлем сорбционный способ [1, 4]. В работе [4] рассмотрено использование активированного угля в качестве адсорбента при удалении фосфат-ионов из синтетических растворов дистиллированной водой. При этом отмечено, что эффективность удаления фосфат-ионов повышается с увеличением дозировки адсорбента от 0,1 до 4 г/л при исходной концентрации фосфат-ионов 5 мг/л. Максимальное удаление фосфат-ионов

достигнуто при pH 2, а эффективность адсорбции с увеличением pH в диапазоне от 2 до 10 снижается. По данным [5] при использовании активированного угля Coir-pith в качестве адсорбента для удаления фосфат-ионов адсорбция достигла своего максимума при начальном значении pH в диапазоне от 6 до 10. Высокая стоимость активированного угля в качестве сорбента ограничивает его широкое применение. Авторы многих работ как альтернативный сорбент использовали биоуголь. Широко исследовано удаление фосфат-ионов из сточных вод. Большое внимание уделяется промышленным отходам в качестве адсорбента для извлечения фосфат-ионов. Le Zeng и его коллеги [6] при исследовании сорбции фосфат-иона из сточных вод как адсорбент использовали отходы производства оксида железа. Показано, что благодаря своей низкой стоимости и высокой производительности эти отходы потенциально могут быть использованы для экономичного удаления фосфат-ионов из сточных вод. Отмечается тенденция к снижению адсорбции фосфат-ионов от 8,6 до 4,6 мг/г при увеличении pH от 3,2 до 9,5.

В работе [7] исследовано удаление фосфат-ионов из водного раствора с использованием красного шлама как побочного продукта в производстве при переработке алюминиевого сырья. Установлено, что максимальное удаление фосфат-ионов достигается в диапазоне pH 6—10. В работе [8] показано, что применение красного шлама (отходы глиноземного производства), обработанного смесью хлорида натрия и соляной кислоты, оказывает существенное влияние на сорбционную способность шлама по отношению к фосфат-анионам. Предельная сорбция фосфат-ионов на модифицированном красном шламе достигает 390 мг/г, что позволяет предложить его в качестве эффективного сорбента для очистки промышленных стоков от фосфат-ионов.

Теме сорбции фосфат-ионов адсорбентами, синтезированными на основе гидроксидов разных металлов, посвящено много публикаций [9—12]. В настоящее время для воды и очистки сточных вод применение нашли нанотехнологии и к наиболее важным структурам в нанотехнологии относятся наночастицы. Их основным свойством является повышенная реакционная способность благодаря высокому значению отноше-

ния их поверхности к объему. В частности для наночастиц железа характерны суперпарамагнитные свойства, высокая реакционная способность и нетоксичность [13]. Активированный уголь, модифицированный наночастицами трехвалентного железа, дает хорошие результаты при адсорбции неорганических ионов, таких как нитраты, арсенаты и ванадаты [14—17]. Результаты этих исследований послужили основой для тестирования этой методологии на растворах переработки алунита для адсорбции фосфат-ионов в нашей работе.

Цель настоящего исследования — оценка потенциала нанокомпозита на основе трехвалентного оксида-гидроксида железа и активированного угля (Fe-AУ) для удаления фосфат-ионов из алюминатного раствора.

Материалы и методы эксперимента. Свойства исходного сырья и продуктов переработки исследовали следующими методами: идентификацию фаз — методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра AXS (Bruker, Германия); содержание фосфат-ионов в растворе — фотоколориметрическим методом (фотоколориметр КФК-2) по молибденодифениловому способу [13]; морфологию образцов (до и после адсорбции) — методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ЭДС, Hitachi-4800, Германия).

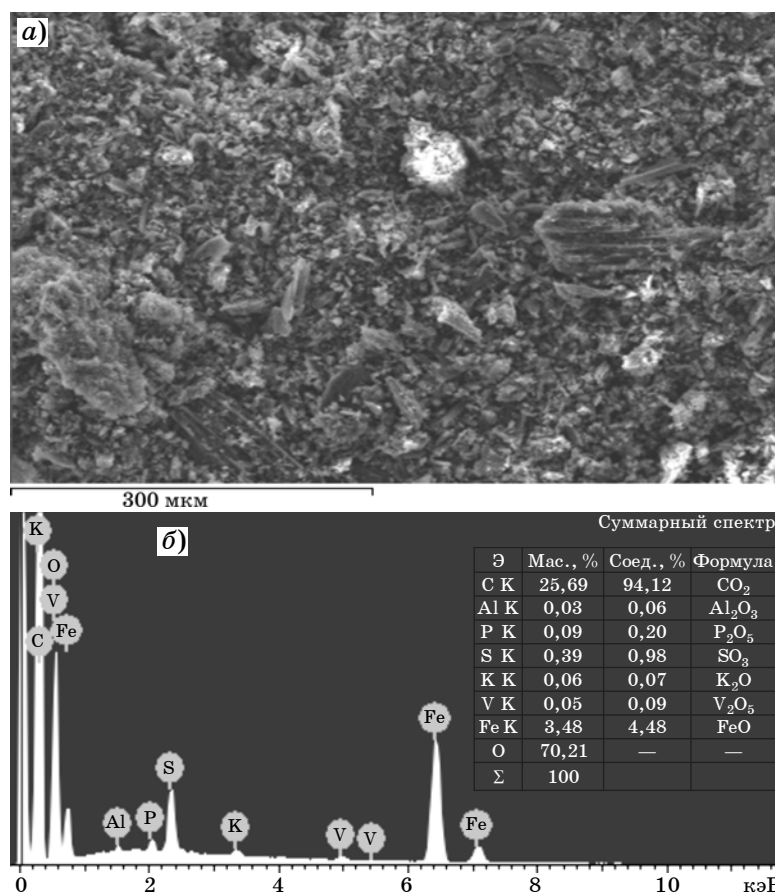
Степень удаления (сорбции) ε , %, фосфат-ионов из алюминатного раствора рассчитывали с использованием уравнения:

$$\varepsilon = 100(C_0 - C_p)/C_0, \quad (1)$$

где C_0 , C_p — концентрации фосфат-ионов в растворе соответственно до и после эксперимента.

Для получения нанокомпозита Fe-AУ использовали уголь производства LOBA Chame PVT Ltd. и реагенты фирмы «Вектон»: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaOH , H_2SO_4 , HCl и Na_2CO_3 .

Синтез сорбента проводили по методике [13]. Для этого к 10 г активированного угля добавляли 200 мл 0,6 М $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Модификация проводилась в течение 24 ч при постоянном перемешивании и поддержании температуры 50 °С. Затем раствор был отфильтрован, а модифицированный образец промыт дистиллированной водой и высушен при температуре 60 °С в течение 24 ч. Схема



Фиг. 1. Результаты анализа СЭМ/ЭДС (соответственно а, б) после адсорбции фосфат-ионов нанокompозитом Fe-AУ из алюминатного раствора

реакции синтеза следующая: $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{FeOH}\text{SO}_4 + \text{FeOOH}$.

Методика определения адсорбционной емкости. Проведение кинетического исследования. Сорбцию изучали при температуре 25 °С. Навески адсорбента 0,5—1 г помещали в коническую колбу, добавляли заданное количество Na_2HPO_4 , общий объем суспензии до 50 мл доводили дистиллированной водой. Для установления заданного значения рН раствора добавляли азотную кислоту (0,5 М). Равновесие в системе достигалось после перемешивания полученной суспензии в течение 1 ч. Для описания процесса сорбции использовали формулу:

$$q_e = (C_0 - C_p)V/m, \quad (2)$$

где q_e — адсорбционная емкость, мг/г; C_0 — начальная концентрация ионов PO_4^{3-} , мг/л; C_p — концентрация ионов PO_4^{3-} после установления равновесия, мг/л; V — суммарный объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

В качестве объекта исследования взяты растворы гидрофосфата натрия разной кон-

центрации, а полученные результаты проверены на технологических растворах, содержащих анионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{2-} .

Сорбцию фосфат-ионов из алюминатных растворов проводили в установленных оптимальных условиях. Анализы СЭМ/ЭДС подтвердили, что фосфор(V) полностью адсорбируется на синтезированном нанокompозите Fe-AУ (фиг. 1), нанокompозит Fe-AУ кроме фосфора содержит также большое количество калия, ванадия, серы, углерода, железа и алюминия.

Результаты исследований и их обсуждение. Зависимость адсорбции фосфат-ионов от рН среды. Известно, что рН раствора — один из основных факторов, влияющих на адсорбцию фосфат-иона. В зависимости от рН системы фосфор в растворах присутствует в следующем виде: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} [5].

При рН2 фосфор находится преимущественно в виде H_3PO_4 . Нейтральные молекулы слабо прикрепляются к участкам адсорбента. Как видно из фиг. 2, адсорбция фосфат-иона происходит именно в интерва-

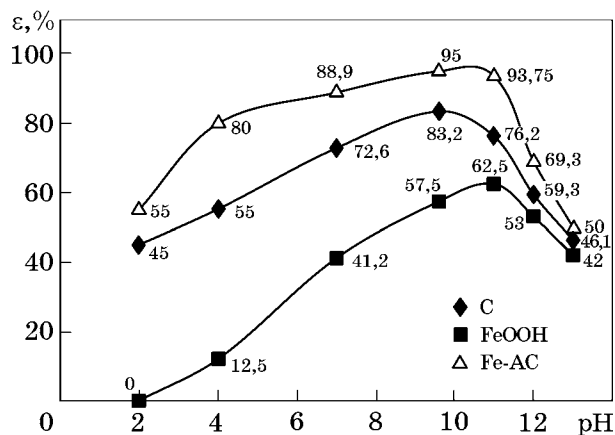
ле рН4—10 и составляет 80—95%. В этой области анионная форма фосфора следующая: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . С повышением рН до 11—13 сорбционная способность ионов уменьшается, что может быть связано с преобладанием ионов OH^- , которые конкурируют с фосфат-ионами. Из-за сил отталкивания между ионами фосфора и положительно заряженной поверхностью адсорбента при рН2 адсорбция фосфат-ионов слабая. На фиг. 2 приведены полученные с использованием формулы (1) сравнительные данные по адсорбции фосфат-ионов активированным углем (С), синтезированным гётитом (FeOH) и наноккомпозитом (Fe-AU) соответственно.

Влияние дозировки адсорбента Fe-AU на адсорбцию фосфат-ионов. На фиг. 3 приведены данные о влиянии дозы адсорбента на удаление фосфат-ионов при исходной их концентрации 4,98 мг/л и количестве адсорбента от 0,2 до 1,2 г (от 2 до 24 г/л). Видно, что степень удаления фосфат-ионов увеличивается только до определенного предела, а затем остается почти постоянной. Это означает, что увеличение частиц адсорбента обеспечивает достаточное количество мест для адсорбции фосфат-ионов.

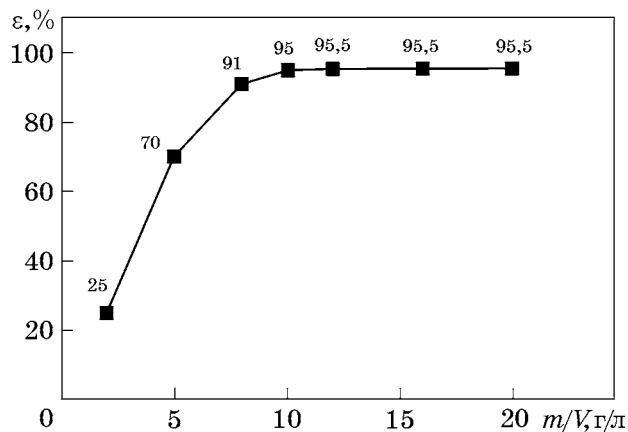
Немаловажным фактором, влияющим на сорбцию фосфат-ионов на адсорбенте Fe-AU, является длительность контакта (фиг. 4).

Из приведенных на фиг. 4 данных следует, что при рН8—9 адсорбция возрастает в первые 60 мин контакта. При этом высокая скорость сорбции сохраняется в течение 2 ч, затем сорбция ослабевает и через 180 мин достигается равновесие. Это связано с тем, что активные центры адсорбента в течение этого времени насыщаются ионами фосфата и в дальнейшем скорость адсорбции остается неизменной. Последующее увеличение длительности контакта на эффективность сорбции не влияет. Видно, что количество адсорбированных фосфат-ионов на единицу массы адсорбента (адсорбционная емкость q_e) возрастает с увеличением исходной концентрации ионов C_0 и остается постоянной при достижении равновесия.

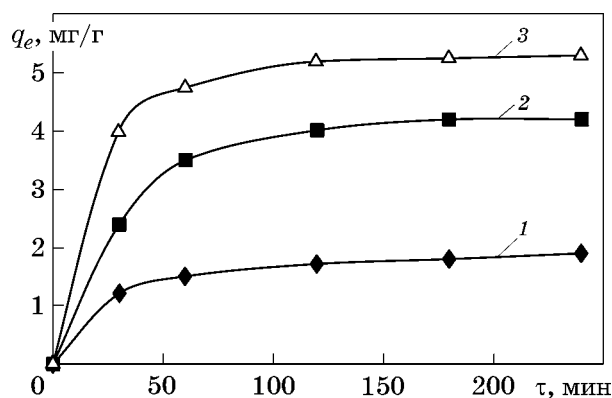
Известно, что сорбция ионов в значительной степени зависит от начальной концентрации компонентов в растворе. С этой целью проведены кинетические исследования процесса сорбции фосфат-ионов от изменения их концентрации в растворе. Концентрацию фосфат-ионов варьировали в пределах



Фиг. 2. Зависимость влияния рН среды на адсорбцию фосфат-ионов (ε , %) активированным углем (С), гётитом (FeOH) и наноккомпозитом Fe-AU при условии $C(\text{PO}_4^{3-}) = 0,1$ г/л, $m = 1$ г, $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин



Фиг. 3. Зависимость сорбции фосфат-ионов наноккомпозитом Fe-AU от его количества в суспензии ($t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч, $C_0 = 0,1$ г/л, рН8—9)



Фиг. 4. Влияние длительности перемешивания и исходной концентрации фосфат-ионов (C_0 , мг/л: 1 — 10; 2 — 40; 3 — 100) на емкость адсорбента q_e ($m = 0,5$ г, $t = 25^\circ\text{C}$, рН8—9)

Таблица 1

Значения степени сорбции фосфат-ионов в зависимости от их концентрации в водных растворах ($m = 0,5$ г; $V = 50$ мл, pH8—9, $\tau = 60$ мин)

Параметр	Изменение параметров в зависимости от исходной концентрации фосфат-ионов C_0 , мг/л					
	10	20	40	60	80	100
C_e , мг/л	0,8	3,0	11,2	19,2	30,4	46,0
$\lg C_e$	−0,093	0,477	1,049	1,283	1,482	1,662
q_e , мг/г	0,92	1,7	2,88	4,08	4,96	5,4
$\lg q_e$	−0,036	0,230	0,447	0,610	0,695	0,732
C_e/q_e , г/л	0,869	1,764	3,88	4,706	6,129	8,5185
ε , %	92	85	72	68	62	54

10—100 мг/л, сохраняя при этом все параметры постоянными. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что степень сорбции фосфат-ионов уменьшается с увеличением их начальной концентрации в растворах. При относительно низких концентрациях фосфат-ионов в растворе степень их сорбции достигает высоких значений (92%) вследствие взаимодействия находящихся в растворе ионов фосфора, которые поглощаются активными центрами сорбента. Уменьшение степени сорбции можно объяснить заполнением сорбционных центров.

Построение изотерм адсорбции. Адсорбционную способность фосфат-ионов рассчитывали по уравнениям Ленгмюра и Френдлиха. Изотерма адсорбции играет важную роль при расчете количества освобождаемых из раствора фосфат-ионов на единицу массы адсорбента.

Линейное уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} K_L, \quad (3)$$

где C_e — равновесная концентрация адсорбента (ион PO_4^{3-}) в растворе, мг/л; q_e — равновесное адсорбированное количество на единицу адсорбента (адсорбционная емкость), мг/г; $q_{\max}$ — максимальная (предельная) адсорбционная емкость, мг/г; K_L — адсорбционный коэффициент (постоянная Ленгмюра), л/мг.

Константы ($q_{\max}$ и K_L) уравнения Ленгмюра (3) рассчитывают графическим способом. Для этого строят изотерму адсорбции в

линейных координатах, тангенс угла ее наклона равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/q_{\max},$$

где α — отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает возможность определить K_L .

Линейное уравнение модели Френдлиха выражается следующим образом:

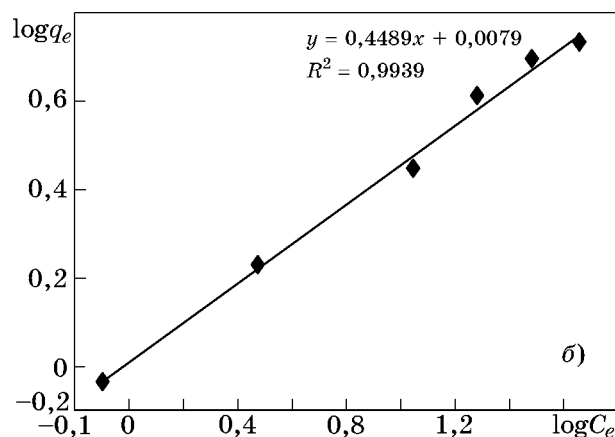
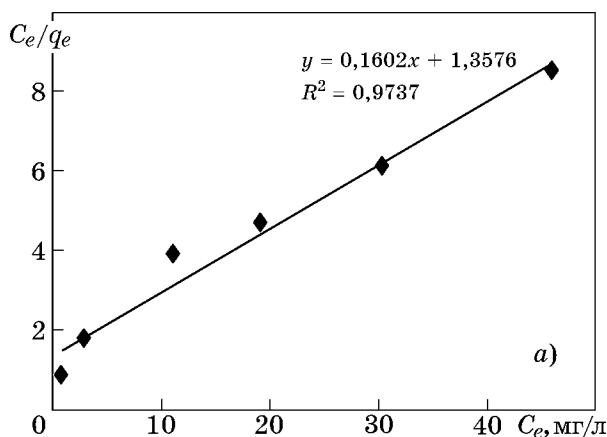
$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e, \quad (4)$$

где K_F — константа Френдлиха (показывает величину адсорбции при концентрации адсорбента 1 мг/г); n — интенсивность адсорбции. В логарифмических координатах уравнение (2) дает прямую линию, что позволяет определять значения K_F и n . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует $\lg K_F$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/n$.

Расчет сорбционных характеристик для фосфат-ионов проводили по данным табл. 1 и по уравнениям Ленгмюра (3) и Френдлиха (4). Модель Ленгмюра предполагает монослоевую адсорбцию, а модель Френдлиха — эмпирическую [18].

Полученные равновесные данные адсорбции были приведены к линейно преобразованным уравнениям (3) и (4) Ленгмюра и Френдлиха соответственно (фиг. 5, а, б).

Как следует из приведенных графиков, результаты, полученные на основе моделей Ленгмюра и Френдлиха для всех исследованных ионов металлов, соответствуют экспериментальным данным. Параметры изотерм Ленгмюра (см. фиг. 5, а) и Френдлиха (см. фиг. 5, б) обобщены в табл. 2.



Фиг. 5. Линейные изотермы Ленгмюра (а) и Френдлиха (б) для адсорбции фосфат-ионов

Таблица 2

Сорбционные характеристики поглощения фосфат-ионов наноккомпозитом Fe-AУ по уравнениям Ленгмюра и Френдлиха

Уравнение Ленгмюра (3)			Уравнение Френдлиха (4)		
$q_{\max}$, мг/г	K_L , л/мг	R^2	K_F	n	R^2
4,0867	0,1541	0,9737	1,3	1,191	0,993

Модели изотермической адсорбции показали, что уравнения Ленгмюра и Френдлиха подходят для описания адсорбционных характеристик. Согласно полученным результатам наноккомпозит Fe-AУ обладает хорошим адсорбционным потенциалом для фосфат-ионов и может быть использован в качестве адсорбента для их удаления из фосфатсодержащих сточных вод глиноземного производства.

По данным работы [19] фосфат-ионы могут образовывать хемосорбированные комплексы ($-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2$, $-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{Fe}-\text{O}-\text{P}(\text{O})_3^-$) в результате реакции лигандного обмена с гидроксидом и мостик между соединением Fe^{+3} .

Выводы. 1. Наноккомпозит на основе трехвалентного оксида-гидроксида железа и активированного угля (Fe-AУ) является перспективным адсорбентом для удаления фосфат-ионов при низкой их концентрации в исходном растворе. На адсорбцию фосфат-ионов влияют такие параметры, как pH, количество адсорбента, длительность контакта, концентрация фосфат-ионов.

2. Скорость адсорбции возрастает с увеличением количества адсорбента в пределах от 2,5 до 10 г/л. Максимальное удаление фос-

фат-ионов получено при pH8—9. Результаты, достигнутые на основе моделей Ленгмюра и Френдлиха для фосфат-ионов, соответствуют экспериментальным данным с коэффициентами корреляции более 0,97—0,99.

3. Адсорбция фосфат-ионов наноккомпозитом Fe-AУ подтверждена анализом СЭМ/ЭДС. Установлено, что адсорбция фосфат-ионов протекает только на поверхности адсорбента и следовательно скорость адсорбции высокая. Изотермы Ленгмюра и Френдлиха показывают, что при адсорбции фосфат-ионов наноккомпозитом Fe-AУ одновременно реализуются механизмы хемосорбции и физической адсорбции (сочетание химического взаимодействия адсорбата и адсорбента и слабых сил Ван-дер-Ваальса).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьяненко, А.И. Очистка алюминатных растворов от соединений фосфора, ванадия и фтора / А.И. Демьяненко, О.С. Балак, В.Н. Балак // Цв. металлы. 1967. №1. С.61—63.
2. Романов, Л.Г. Очистка алюминатных растворов от примесей фосфора и ванадия / Л.Г. Романов, Б.Ш. Джумбаев, Л.П. Ни // Тр. ИМО АН Каз. ССР. 1970. Т. XXXVII. С.26—31.
3. Onakonak, A.K. Phosphates removal by activated carbon / A.K. Onakonak, L. Youcef // Sensor Letters. 2016. V.14. №6. P.600—605.
4. Kumar, P. Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon / P. Kumar, S. Sudha, S. Chanq, V.C. Srivastav // Separation Sci. Technol. 2010. V.45. P.1463—1470.
5. Le, Z. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings / Z. Le, L. Xiaomei, L. Jindun // Water Research. 2004. V.38. P.1318—1326.
6. Shivkumar, S.P. Removal of phosphate using red mud: an environmentally hazardous waste by-product of alumina industry / S.P. Shivkumar, P.A.M. Najar, Y.M. Tangde // Advances in Physical Chemistry. — Hindawi Publ. Corp. 2016. V.16. Art.9075206.

7. Орлов, С.Н. Адсорбция фосфат-ионов из водных растворов на красном шламе / С.Н. Орлов, К.А. Бурков, М.Ю. Скрипкин // Вода : Химия и экология. 2013. №12. С.104—107.
8. Kim, J. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) / J. Kim, W. Li, B.L. Philips, C.P. Grey // Energy and Environmental Science. 2011. V.4. №10. P.4298—4305.
9. Namasivayam, C. Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste for the removal of phosphate from water / C. Namasivayam, K. Prathap // J. Hazard. Mater. 2005. V.123. P.127—134.
10. Tanada, S. Removal of phosphate by aluminium oxide hydroxide / S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Azaki, T. Tamura // J. Colloid Interf. Sci. 2003. V.257. P.135—140.
11. Wang, K. Mutual efforts of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite / K. Wang, B. Xing // Environ. Pollut. 2004. V.127. P.13—20.
12. Qiaoling, X. Phosphorus removal from aqueous solution by adsorption using Wetland-based biochar : Bath experiment / X. Qiaoling, W. Li, T. Minxia, W. Xiaolei, L. Siajie, C. Hejun // Green Processing and Synthesis. 2022. №11. P.555—562.
13. Sharififard, H. Performance comparison of activated carbon and ferric oxide-hydroxide-activated carbon nanocomposite as vanadium (V) ion adsorbents / H. Sharififard, M. Soleimani // Royal Soc. Chem. 2015. V.5(98). P.80650—80660.
14. Zhu, H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon / H. Zhu, Y. Jia, X. Wu, H.J. Wang // Hazard. Mater. 2009. V.172. №2—3. P.1591—1596.
15. Mehrabi, N. Parametr optimization for nitrate removal from water using activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles / N. Mehrabi, M. Soleimani, M. Yeganeh, H. Sharififard // RSC Advanc. 2015. V.5. P.51470—51482.
16. Османова, А.Х. Исследование адсорбции ванадия (V) из алюминатных растворов нанокомпозитом Fe-AУ / А.Х. Османова, А.А. Гейдаров, З.А. Джаббарова, Г.И. Алышанлы // Металлы. 2022. №2. С.28—33. — (А.Х. Османова, А.А. Гейдаров, З.А. Джаббарова, Г.И. Алышанлы. «Vanadium (V) adsorption from aluminate solutions by an Fe-AC nanocomposite». Russian Metallurgy (Metally). 2022. №3. P.211—216.)
17. Пат. RU2045477. МПК : C1. Способ переработки ванадиевого концентрата глиноземного производства / Равдоникас И.В., Насыров Г.З., Кравцова Е.Г. ; заявитель : АО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт» ; заявл. 06.08.1992 ; опубл. 10.10.1995.
18. Boddu, V.M. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent / V.M. Boddu, K. Abburi, I.L. Talbott, E.D. Smith // Environment Sci. Technol. 2003. V.37. P.4449—4456.
19. Chitrakar, R. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite / R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonada // J. Colloid and Interface Sci. 2006. V.298. P.602—608.

УДК 669.14.018.26:621.787

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА РАСТЯЖЕНИЕ НА ТЕКСТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В α - И γ -ФАЗАХ СТАЛИ ВНС9-III¹

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

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

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

E-mail: s.betsofen@gmail.com

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

Поступила в редакцию 17 апреля 2023 г.

После доработки 12 мая 2023 г. принята к публикации 07 июня 2023 г.

Рентгеноструктурными методами исследовали влияние степени деформации при испытании растяжением на фазовый состав, текстуру и напряженное состояние α - и γ -фаз сплава ВНС9-III. Показано, что в процессе испытания до разрушения количество α -фазы увеличивается на поверхности от 75 до 91% и от 45—50 до ~70% в подповерхностных слоях. Для оценки склонности двухфазных сталей к трип-эффекту предложен параметр метастабильности аустенита в виде относительной доли распавшегося аустенита на отдельных этапах деформации растяжением. Установлено, что в исходной ленте стали толщиной 0,3 мм в результате положительного объемного эффекта превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в аустените формируются сжимающие напряжения, достигающие на поверхности величины ~1000 МПа, в отличие от растягивающих напряжений в мартенсите. Их наличие связывают с нагревами металла, охлаждение которого приводит к растягивающим напряжениям в мартенсите из-за его значительно более низкой по сравнению с аустенитом величины ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения).

Ключевые слова: трип-сталь ВНС9-III; превращение $\gamma \rightarrow \alpha$; текстура; количественный фазовый анализ; остаточные напряжения.

Важную роль в характеристиках трип-сталей играют остаточные сжимающие напряжения, формирующиеся в них в результате положительного объемного эффекта превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ [1, 2]. Исследованию процессов формирования остаточных напряжений препятствуют методические проблемы их измерения, связанные с гетерогенностью фазового состава и напряженного состояния в трип-сталях. Решению этих проблем способствует методика измерения остаточных напряжений для гетерогенных материалов, основанная на использовании анизотропии упругих модулей γ - и α -фаз [3—5], что позволяет оценивать реальное распределение

остаточных напряжений в тонколистовой трип-стали. В методике используется симметричная геометрия рентгеновской съемки, что отличает ее от стандартного метода дифракционной тензометрии $\sin^2\psi$, в котором рассматривается несимметричная съемка. Для последней свойственно изменение с углом поворота ψ глубины проникновения рентгеновского пучка, что делает невозможным его применение для таких высокоградиентных материалов, как трип-стали.

Важную роль в уникальных свойствах трип-сталей играет кристаллографическая текстура [6, 7], поскольку обнаружено, что при их прокатке формируется высокоградиентная структура, которая характеризуется значительно более интенсивным распадом аустенита в тонком поверхностном слое [8].

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

Известно, что поверхностные слои катаных листов характеризуются специфическими компонентами текстуры, которыми можно эффективно управлять, варьируя параметрами прокатки и прежде всего величиной обжатия за проход. С учетом этого результаты исследования закономерностей процессов формирования текстуры в α - и γ -фазах в процессах горячей и холодной прокатки и термической обработки [9—11] могут способствовать разработке эффективных способов управления структурой и свойствами трип-сталей.

В то же время важнейшее значение для понимания поведения трип-сталей в условиях эксплуатации имеет изучение особенностей формирования структуры и напряженного состояния в условиях нагружения. В связи с этим в настоящей работе при испытании на растяжение исследовали влияние степени деформации на фазовый состав, текстуру и остаточные напряжения в трип-стали ВНС9-III.

Материалы и экспериментальные методы. Исследовали образцы холоднокатаной ленты толщиной ~0,3 мм из аустенитно-мартенситной трип-стали ВНС9-III (23X15H5AM3-III), имеющей следующий химический состав, мас. %: С 0,24; Cr 15,5; Ni 4,5—5,6; Mo 2,9; Mn $\leq$ 1,0; Si $\leq$ 0,6; N 0,03—0,07; S $\leq$ 0,01; P $\leq$ 0,015; Fe — основа. Лента получена холодной прокаткой горячекатаного подката за несколько проходов с промежуточной термической обработкой.

Количественные исследования фазового состава, текстуры и остаточных напряжений проводили на рентгеновском дифрактометре UltimaIV (фирма «Ригаку», Япония) в CuK_α -излучении. Текстуру γ - и α -фаз оценивали методом обратных полюсных фигур (ОПФ). Полюсные плотности (hkl) рефлексов ($P_{hkl}^{(\alpha)}$) находили в виде отношений экспериментальных интенсивностей рефлексов γ - и α -фаз ($I_{hkl}^{(\alpha)}$) к теоретическим интенсивностям соответствующих рефлексов ($R_{hkl}^{(\alpha)}$):

$$P_{hkl}^{(\alpha)} = I_{hkl}^{(\alpha)} / R_{hkl}^{(\alpha)}.$$

Количественный фазовый анализ трип-сталей реализуют с использованием дифракционных методов, включающих рентгеноструктурный анализ [12—16], высокоэнергетическое синхротронное излучение [17—19] и метод дифракции нейтронов [20, 21]. Во

всех случаях текстурный эффект учитывают с помощью усреднения полюсных плотностей разных рефлексов обеих фаз [22], используя следующее соотношение:

$$f_\gamma = \frac{\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{hkl}^\gamma}{R_{hkl}^\gamma}}{\left(\frac{1}{m} \sum_1^m \frac{I_{hkl}^\alpha}{R_{hkl}^\alpha} + \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{hkl}^\gamma}{R_{hkl}^\gamma} \right)} 100, \quad (1)$$

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

В расчетах по формуле (1) обычно используют два-четыре рефлекса каждой из фаз. Мы использовали по четыре рефлекса аустенита ((111), (200), (220), (331)) и мартенсита ((110), (200), (211), (310)).

В дифракционной тензометрии широко применяют метод $\sin^2\psi$ при использовании как рентгеновского [23, 24], так и нейтронного [25—27] излучений. В методе $\sin^2\psi$ измеряют межплоскостные расстояния для рефлекса (hkl) при нескольких значениях угла ψ и определяют величину $\sigma_{\text{ост}}$ из наклона экспериментальной зависимости параметра решетки от $\sin^2\psi$.

Проблемы возникают при наличии градиента параметров решетки по глубине образца, не связанных с напряжениями, поскольку информационная глубина при наклонном падении пучка меньше, чем при симметричном. Поэтому градиент параметров решетки по глубине образца будет приводить к существенным ошибкам измерения остаточных напряжений методом $\sin^2\psi$. Эти проблемы могут быть решены при использовании метода симметричной съемки, предложенного в [3—5], который позволил разделить эффекты остаточных напряжений и градиента параметров решетки на основе использования особенностей упругой анизотропии кристаллов. Величину остаточных напряжений в этом методе можно найти из соотношения:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{a_{h_1k_1l_1} - a_{h_2k_2l_2}}{2(a_{h_2k_2l_2} K_{h_1k_1l_1} - a_{h_1k_1l_1} K_{h_2k_2l_2})}, \quad (2)$$

где $K_{hkl} = -S_{11} - (S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)$ — константа упругости; S_{11}, S_{12}, S_{44} — монокристалльные константы податливости.

Точность оценки остаточных напряжений предлагаемым методом зависит от величины упругой анизотропии данного металла. Упругая анизотропия железа одна из самых выраженных из всех конструкционных материалов, она значительно выше, чем у многих металлов (Al, Ti, Zr, Mg, Ta, Mo, Nb), находится на таком же уровне, как анизотропия никеля, немного уступает меди и значительно уступает только анизотропии цинка.

Результаты экспериментов и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты механических испытаний на растяжение образцов из ленты толщиной 0,3 мм трип-стали ВНС9-Ш. Один образец был доведен до разрушения, а испытания остальных образцов

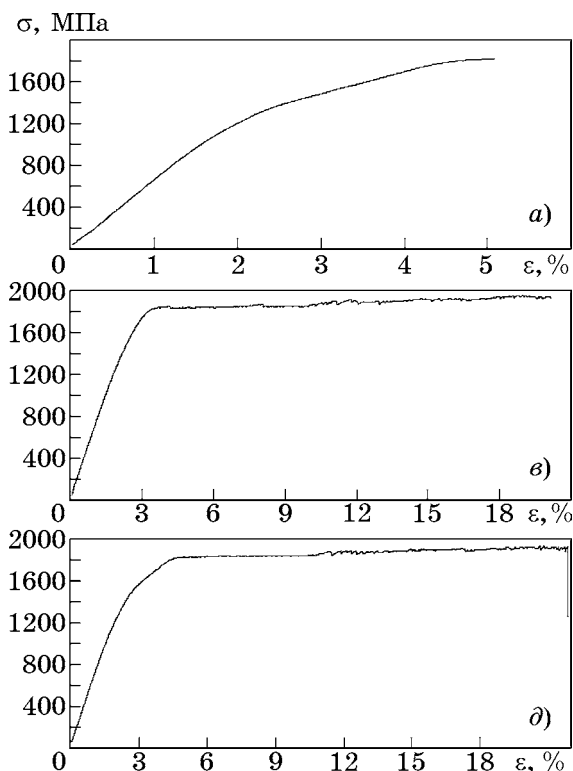
прерывали при номинальной установленной деформации 5, 10, 17 и 20%. На данном этапе исследований интерес представляли только относительные изменения фазового состава, текстуры и остаточных напряжений в γ - и α -фазах трип-стали, поэтому мы ограничились минимальным числом образцов. Тем не менее следует отметить значительный разброс пределов текучести, значения которых составили от 1160 до 1580 МПа.

На фиг. 1 приведены диаграммы σ - ε и фотографии образцов после испытания до степени деформации $\varepsilon = 5, 17$ и 22% (до разрушения образца). На поверхности всех деформированных образцов видны полосы сдвига под углом 45° к направлению нагружения. При степени деформации 5% полосы сдвига локализованы, что свидетельствует о том, что пластическая деформация происходит неравномерно, но при этом локализация деформации не сопровождается образованием шейки, как при обычном механизме деформации дислокационным скольжением, и в нашем случае разрушение развивается практически без шейки, что похоже на эффект «бегающей шейки», сопровождающий эффект сверхпластичности. Однако это только внешнее сходство, механизмы процессов разные. В случае сверхпластичности пе-

Таблица 1

Относительная доля распавшегося аустенита при деформации растяжением от 10% (A_{10}) и до разрушения (A_p) на разном расстоянии h от поверхности образца

h , мкм	A_{10}	A_{17}	A_{20}	A_p
0	0,18	0,06	0,43	0,64
5	0,16	0,25	0,42	0,57
15	0,31	0,32	0,51	0,53
25	0,22	0,27	0,46	0,54



Фиг. 1. Кривая деформации при растяжении стали ВНС9-Ш (а, в, д — функции $\sigma(\varepsilon)$) и следы деформации на поверхности образца (б, г, е) после испытания: а, б — $\varepsilon = 5\%$; в, г — $\varepsilon = 20\%$; д, е — $\varepsilon = 22\%$ (разрушение)

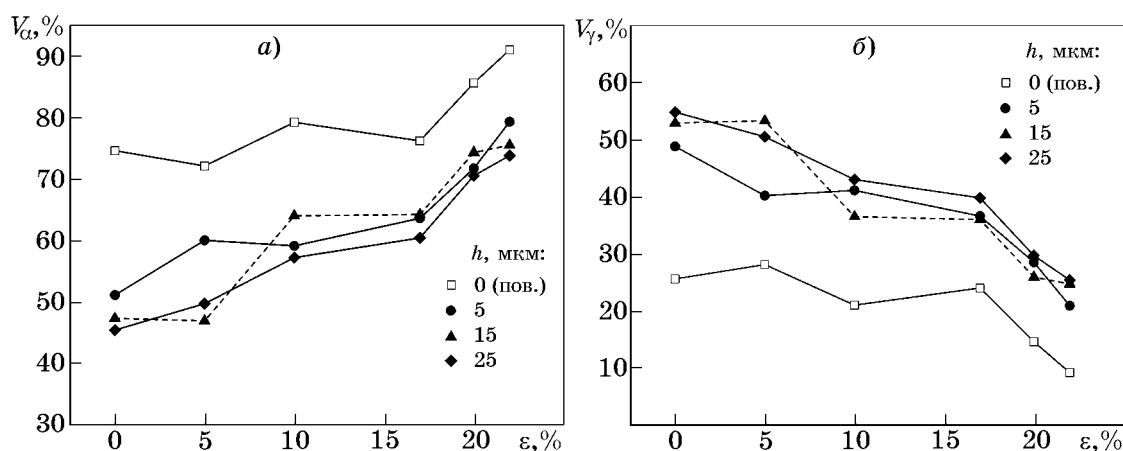
ремещение шейки обусловлено тем, что уменьшение площади поперечного сечения компенсируется интенсивным деформационным упрочнением. В случае трип-сталей возможны две причины высокой пластичности. Во-первых, превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ идет с увеличением объема, которое компенсирует уменьшение площади поперечного сечения, а во-вторых, сдвиговая деформация при превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ ограничена, как в случае двойникования, поэтому превращение вынужденно распространяется в образце, поскольку обратное превращение требует сжимающих напряжений.

Обычно принято оценивать устойчивость аустенита в трип-сталей в терминах его стабильности против атермического α' -мартенситного превращения, однако применительно к трип-сталей более обоснованно оценивать стабильность аустенита параметром M_{d30} [28], который определяет стабильность аустенита относительно инициированного деформацией α' -мартенситного превращения (температурой, при которой образуется 50% α' -мартенсита при 30% деформации растяжением). Этот показатель по неясным причинам не использовали применительно к трип-сталей.

Мы предлагаем использовать этот параметр в несколько скорректированном виде, поскольку параметр M_{d30} непосредственно предназначен для аустенитных сталей. Однако для трип-сталей, в которых количество аустенита может составлять 10–80%, применение этого параметра возможно только после корректировки. Мы предлагаем специально для трип-сталей, а также для других двухфазных сталей ввести параметр, который характеризует долю распавшегося

аустенита при комнатной температуре (для трип-сталей интересна в основном комнатная температура или любая другая температура, при которой эксплуатируется данное изделие). Этот параметр метастабильности аустенита меняется от нуля (деформационно стабильный аустенит) до единицы (полностью метастабильный аустенит).

На фиг. 2 приведены зависимости от степени деформации количества α - (а) и γ - (б) фаз на разных расстояниях от поверхности образцов на растяжение лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-Ш. Увеличение на поверхности образцов количества α -фазы (фиг. 2, а) от 75 до 91% при степени деформации растяжением до разрушения — результат превращения $\gamma \rightarrow \alpha$. В подповерхностных слоях при аналогичном росте степени деформации количество α -фазы увеличивается от 45–50 до ~70%. Данные, приведенные на фиг. 2, позволяют оценить указанный выше параметр метастабильности аустенита в виде относительной доли распавшегося аустенита на отдельных этапах деформации растяжением. Величины таких долей распавшегося аустенита приведены в табл. 1 для четырех этапов деформации, соответствующих номинальной деформации 10, 17, 20% и разрушению, они обозначены соответственно как A_{10} , A_{17} , A_{20} и A_p . Видно, что с увеличением степени деформации значения этого показателя возрастают, а их разброс по сечению образца снижается. Представляется, что в качестве критерия метастабильности аустенита в трип-сталей целесообразно использовать отношение количества распавшегося аустенита в момент разрушения к его исходному значению.



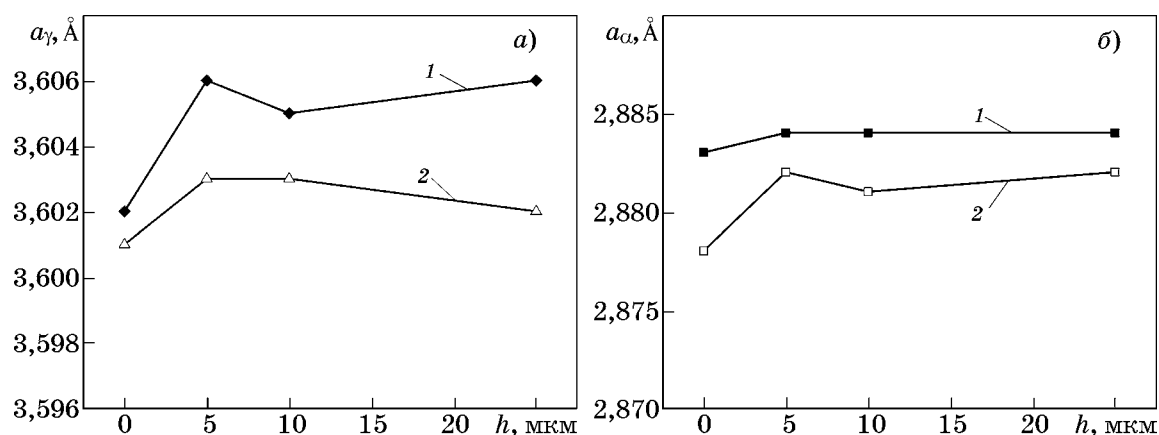
Фиг. 2. Зависимость от степени деформации ε количества α - (а) и γ - (б) фаз на разных расстояниях h от поверхности (пов.) образцов на растяжение из лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-Ш

Необходимо отметить, что для корреляционных соотношений с прочностными свойствами, когда важна не только доля распавшегося аустенита, но и его абсолютная величина, параметр метастабильности необходимо скорректировать таким образом, чтобы учитывалась не только относительная, но и абсолютная величина этой доли. Таким образом, мы предполагаем использовать параметр метастабильности при растяжении для количественной оценки функциональных характеристик трип-сталей разного состава и после разных видов обработки. Если удастся выявить надежные корреляции этого параметра со служебными свойствами трип-сталей, то этот параметр можно будет использовать для прогнозирования поведения существующих трип-сталей, а в случае, если будут найдены корреляции с составом, то и для поиска состава новых трип-сталей с более высоким комплексом свойств. В работе [2] предложена методика оценки объемного эффекта превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ для азотистых аустенитных сталей, которую после корректировки можно использовать для трип-сталей и на этой основе оценить влияние основных легирующих элементов на величину объемного эффекта превращения и соответственно на величину сжимающих напряжений, которые определяют способность к торможению усталостной трещины и пластичность трип-сталей.

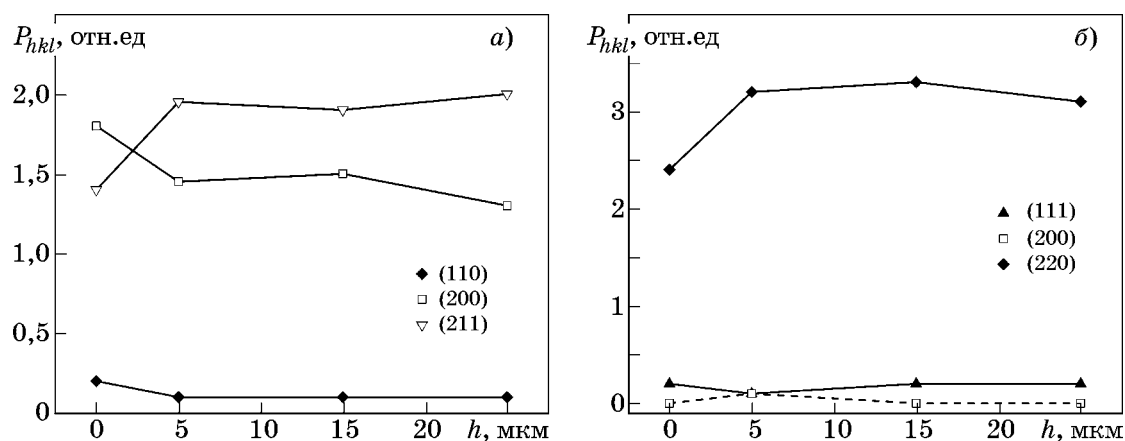
Важный результат получен при сопоставлении периодов решеток α - и γ -фаз в разных сечениях образцов в исходном состоянии и после 10% деформации (фиг. 3). Для обеих фаз характерно, что в поверхностных

слоях периоды их решеток меньше, чем в подповерхностных. Также заметно уменьшение периодов решеток после 10% деформации. Оба эти эффекта можно объяснить тем, что снижение периодов решеток связано с уменьшением количества аустенита. Количество аустенита на поверхности (25%) значительно ниже, чем в подповерхностных слоях (48—55%), деформация также приводит к распаду аустенита (см. фиг. 2). Однако уменьшение количества аустенита не обязательно приводит к снижению периодов решетки, поскольку на период решетки аустенита в основном влияют такие элементы внедрения, как углерод и азот, а из элементов замещения только марганец. Все эти элементы увеличивают период решетки аустенита, поэтому, если количество аустенита уменьшается, концентрация этих элементов повышается и период решетки также должен увеличиться. Уменьшение периода свидетельствует о выделении фаз внедрения. Так, уменьшение периода решетки мартенсита может быть обусловлено снижением концентрации в нем хрома из-за снижения его концентрации при увеличении доли мартенсита, поскольку хром увеличивает период решетки мартенсита. Таким образом, при распаде аустенита выделяются фазы внедрения, которые вносят определенный вклад в высокую прочность трип-сталей.

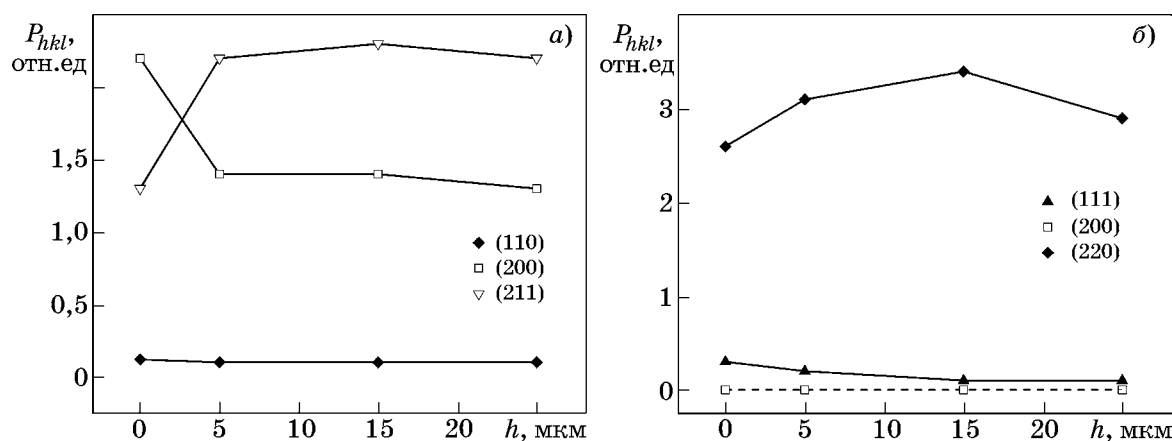
На фиг. 4—7 приведены результаты исследования текстур α - и γ -фаз на поверхности и в подповерхностных слоях образцов. Данные об изменении текстуры для исходного материала и после деформации до разрушения приведены соответственно на фиг. 4



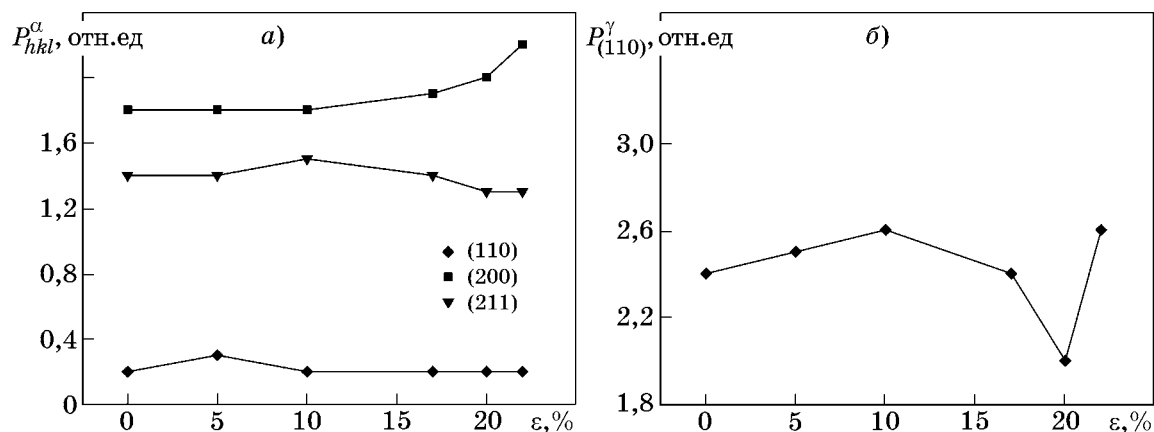
Фиг. 3. Изменение периодов решеток γ - (а) и α - (б) фаз в зависимости от расстояния h от поверхности образцов холоднокатаных лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-Ш в исходном состоянии (1) и после деформации $\varepsilon = 10\%$ (2)



Фиг. 4. Зависимость полюсных плотностей (hkl) рефлексов α - (а) и γ - (б) фаз от расстояния h от поверхности образцов холоднокатаных лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-III



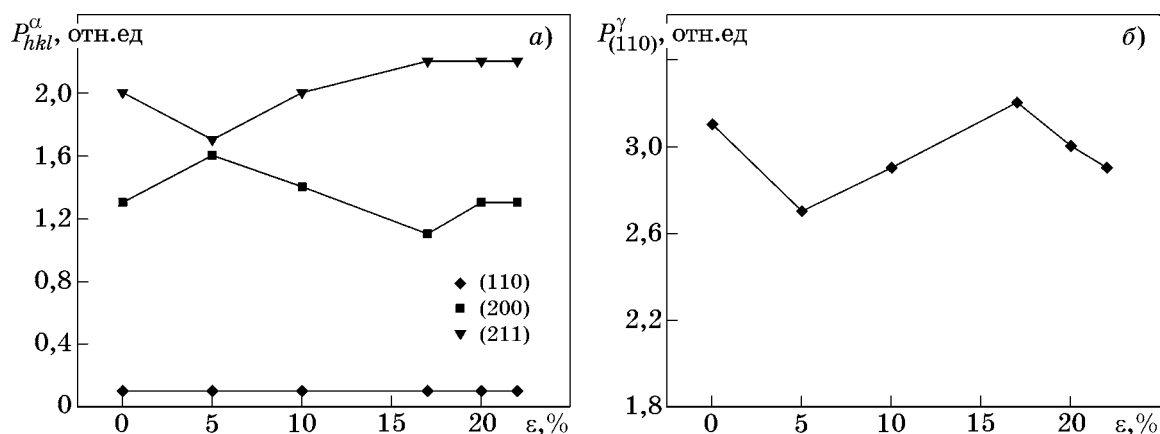
Фиг. 5. Изменение полюсных плотностей (hkl) рефлексов α - (а) и γ - (б) фаз в зависимости от расстояния h от поверхности образцов холоднокатаных лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-III после их деформации растяжением до разрушения ($\epsilon = 22\%$)



Фиг. 6. Влияние степени деформации при растяжении образцов холоднокатаных лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-III на полюсную плотность (hkl) рефлексов α - (а) и γ - (б) фаз на поверхности образцов

и 5. Результаты текстурных исследований после деформации до разрушения (см. фиг. 5) почти не отличаются от результатов для исходного материала (см. фиг. 4). Во всех случаях присутствуют компоненты текстуры прокатки ГЦК γ -фазы (фиг. 4, б и 5, б) и ОЦК α -фазы (фиг. 4, а и 5, а). В обоих случаях компонент текстуры α -фазы $\{211\}<110>$

доминирует над $\{001\}<110>$ в подповерхностных слоях, но уступает ему на поверхности. Различаются они только тем, что для разрушенного образца разница между компонентами текстуры α -фазы после разрушения (см. фиг. 5, а) как на поверхности, так и в подповерхностных слоях превышает эту разницу для исходного материала (см. фиг. 4, а).



Фиг. 7. Полусные плотности (hkl) рефлексов α - (а) и γ - (б) фаз на расстоянии 25 мкм от поверхности образцов холоднокатаных лент толщиной 0,3 мм стали ВНС9-Ш в зависимости от степени их деформации при растяжении

Объяснить это можно тем, что для поверхностного слоя переориентировка зерен при сдвиговой деформации в условиях растяжения отличается от таковой в условиях прокатки.

На фиг. 6 и 7 приведены зависимости тех же полюсных плотностей для α - и γ -фаз, что и на фиг. 4 и 5, но в зависимости не от расстояния от поверхности, а от степени деформации при растяжении. Приведенные данные позволяют интерпретировать особенности текстурных изменений в α - и γ -фазах в процессе деформации растяжением. Изменения текстуры могут быть связаны непосредственно со сдвиговыми деформациями при растяжении, а также быть результатом фазовых превращений. Тем не менее деформация растяжением в значительной степени совпадает с деформацией при прокатке, тем более что эта деформация не превышает 20%. Поэтому основные текстурные изменения происходят в результате фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, которое затрагивает до 15–20% аустенита, приводя в большинстве случаев к заметным изменениям текстуры (компоненты текстуры, связанные с фазовыми превращениями, отличаются от компонентов текстуры прокатки).

Тем не менее интерпретация текстурных изменений при испытании растяжением трип-сталей требует анализа таких вопросов, как предпочтительность ориентаций распадающихся зерен γ -фазы, ориентационные соотношения при превращении $\gamma \rightarrow \alpha$, а также возможность избирательного характера реализации разных вариантов превращения (так называемый «отбор» вариантов). Известно, что текстура сталей формируется при ре-

ализации процессов горячей и холодной деформации, статической и динамической рекристаллизации, а также в результате фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ [9, 10]. В последнем случае анализируют текстуры превращения ОЦК α -фазы из различных текстур прокатки ГЦК γ -фазы на основе ориентационных соотношений Курдюмова—Закса (табл. 2).

Таблица 2

Ориентировки текстур превращения α -фазы из типичных текстур прокатки ГЦК металлов

Исходная текстура прокатки ГЦК фазы	Основные компоненты текстуры превращения ОЦК фазы
$\{112\}\langle 111 \rangle$ (текстура меди)	$\{112\}\langle 110 \rangle$ $\{113\}\langle 110 \rangle$ $\{201\}\langle 102 \rangle$ $\{110\}\langle 110 \rangle$
$\{110\}\langle 112 \rangle$ (текстура латуни)	$\{332\}\langle 113 \rangle$ $\{111\}\langle 112 \rangle$ $\{100\}\langle 011 \rangle$

В нашем случае ситуация упрощается, поскольку текстура γ -фазы — это текстура латуни $\{110\}\langle 112 \rangle$, а компонент текстуры меди отсутствует (см. фиг. 4, б). Поэтому компонент текстуры α -фазы (211) — это компонент текстуры прокатки, а не текстуры превращения. Наиболее заметные текстурные изменения происходят в аустените (см. фиг. 6, б и 7, б), что свидетельствует об ориентационной избирательности распада аустенита. По этому поводу можно отметить две явные закономерности в такой избирательности. Во-первых, полюсная плотность текстуры латуни в поверхностном слое заметно ниже, чем в подповерхностных слоях, что

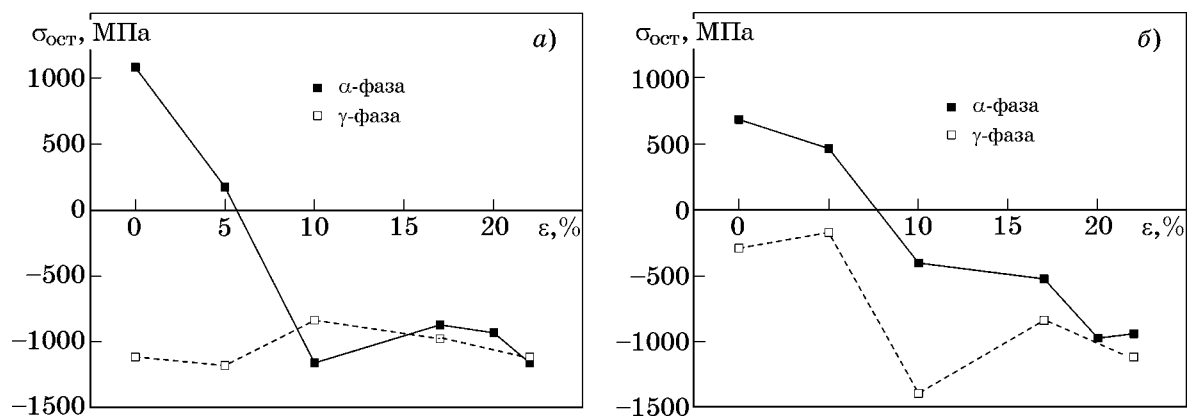
свидетельствует о предпочтительности распада зерен основного текстурного компонента аустенита перед зернами бестекстурной фракции. Это естественно, поскольку зерна текстурного компонента наиболее активно участвуют в процессе деформации и они в первую очередь подвержены распаду.

Во-вторых, кубический компонент текстуры α -фазы (200) четко следует изменениям компонента текстуры латуни $\{110\}\langle 112 \rangle$ γ -фазы, что также естественно, поскольку, как это следует из табл. 2, кубический компонент наследует текстуру латуни. Таким образом, ослабление текстуры латуни, являющееся следствием преимущественного распада зерен с этой ориентировкой, приводит к увеличению доли кубических зерен (см. на фиг. 6, б от $\varepsilon = 10$ до $\varepsilon = 20\%$, а также на фиг. 7, б от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = 5\%$ и от $\varepsilon = 15$ до $\varepsilon = 22\%$). В то же время усиление текстуры латуни, которое является следствием преимущественного распада зерен альтернативных ориентировок, приводит к ослаблению кубической текстуры, поскольку усиливаются доли зерен бестекстурной фракции (см. на фиг. 6, б от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = 10\%$, а на фиг. 7, б от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = 5\%$ и от $\varepsilon = 5$ до $\varepsilon = 15\%$).

Единственный случай несовпадения этой закономерности, когда усиление текстуры латуни на стадии предразрушения на поверхности образца на растяжение (см. на фиг. 6, б от $\varepsilon = 20$ до $\varepsilon = 22\%$) приводит к усилению кубической текстуры (см. фиг. 6, а). Это можно объяснить тем, что в поверхностном слое на этой стадии осталось менее 10% аустенита, а количественные соотношения между разыми ориентировками при этом носят случайный характер. В целом можно охарак-

теризовать процесс распада зерен аустенита как стадийный, определяющую роль в котором играют зерна основного текстурного компонента аустенита в связи с накопленными запасом внутренней энергии в процессе деформации. При этом на определенной стадии деформации при исчерпании наиболее активно участвующих в процессе формирования текстуры прокатки зерен в процесс включаются зерна бестекстурной фракции. В поверхностном слое (см. фиг. 6, б) стадия активизации бестекстурных зерен, которая характеризуется увеличением интенсивности текстуры латуни, соответствует начальной 10% деформации, а в подповерхностных слоях — интервалу деформаций 5—17% (см. фиг. 7, б).

Важный результат получен при исследовании остаточных напряжений в образцах после испытания. В исходной ленте толщиной 0,3 мм (фиг. 8) выявлены сжимающие напряжения в аустените и высокие растягивающие напряжения в мартенсита. По данным на фиг. 8, а они достигают на поверхности 1000 МПа, что можно объяснить следующим. Из-за более низкого значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) мартенсита по сравнению с аустенитом [29] при любом термическом воздействии на трип-сталь при охлаждении более интенсивно сжимающийся аустенит приводит к растяжению мартенсита. В отличие от этого деформация при испытании на растяжение не сопровождается нагревом и положительный объемный эффект превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ приводит к формированию в мартенсита сжимающих напряжений уже после растяжения на 10% (см. фиг. 8), а при



Фиг. 8. Зависимость от степени деформации при растяжении образцов ленты толщиной 0,3 мм стали ВНС9-III значений остаточных напряжений в γ - и α -фазах на поверхности (а) и на расстоянии 15 мкм от поверхности (б) образца

разрушении эти напряжения могут превышать -1000 МПа. При этом напряжения в аустените практически не изменяются на поверхности (см. фиг. 8, а), где они были очень высокими (>1000 МПа). Видимо, это близко к предельному уровню упругих напряжений, однако для подповерхностных сечений, для которых напряжения в аустените ниже, чем на поверхности (см. фиг. 8, б), напряжения в аустените по мере увеличения степени деформации возрастают.

Этот результат позволяет сделать несколько практически важных выводов. Эффективное увеличение сжимающих напряжений при деформации растяжением по сравнению с холодной прокаткой, вероятно, связано с тем, что при прокатке происходит разогрев металла. Кроме того, применяемые промежуточные нагревы провоцируют формирование растягивающих напряжений в мартенсите. Деформация растяжением происходит при комнатной температуре и сопровождается увеличением объема в результате превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ и, как следствие, формированием сжимающих напряжений. При этом достаточно сравнительно небольшой деформации, чтобы обеспечить гарантированный уровень сжимающих напряжений и соответственно гарантированный высокий уровень усталостных свойств. Существует несколько путей для реализации этого и самый простой — это обеспечить на финишных операциях прокатки минимальный нагрев металла при оптимизации дробности прокатки.

Выводы. 1. Рентгеноструктурными методами обратных полюсных фигур, количественного фазового анализа и измерения остаточных макронапряжений исследовали влияние степени деформации растяжением на фазовый состав, текстуру и напряженное состояние α - и γ -фаз в сплаве ВНС9-Ш. Использование специальной методики измерения остаточных напряжений, основанной на особенностях упругой анизотропии α - и γ -фаз, позволило выявить характер формирования остаточных напряжений в высокоградиентной стали ВНС9-Ш.

2. Показано, что в исходной ленте сплава толщиной 0,3 мм в аустените в результате положительного объемного эффекта фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ возникают сжимающие напряжения, достигающие на поверхности величины -1000 МПа.

3. Отмечено, что в противоположность аустениту в мартенсите формируются растягивающие напряжения, наличие которых связывают с тем, что сопровождающие процесс деформации нагревы провоцируют появление растягивающих напряжений в мартенсите при охлаждении в связи с его более низким по сравнению с аустенитом значением ТКЛР.

4. Исследования текстуры показали, что наиболее заметны ее изменения в аустените, что свидетельствует об ориентационной избирательности распада аустенита. Процесс распада зерен аустенита носит стадийный характер, определяющую роль в котором играют зерна основного текстурного компонента аустенита в связи с накопленным ими запасом внутренней энергии в процессе деформации.

5. В процессе испытания на растяжение количество α -фазы увеличивается на поверхности от 75 до 91% и от 45—50 до ~70% в подповерхностных слоях. На основании этих данных вводится параметр метастабильности аустенита в виде относительной доли распавшегося аустенита на разных этапах деформации растяжением, который можно использовать для сопоставления склонности сталей к трип-эффекту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецофен, С.Я.* Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трип-стали ВНС9-Ш / С.Я. Бецофен, А.А. Ашмарин, В.Ф. Терентьев, И.А. Грушин, М.А. Лебедев // Деформация и разрушение материалов. 2020. №6. С.12—20.
2. *Банных, И.О.* Влияние легирования на величину объемного эффекта $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения в высокоазотистых сталях / И.О. Банных, С.Я. Бецофен, И.А. Грушин, О.П. Черногорова // Деформация и разрушение материалов. 2020. №4. С.8—15.
3. *Ашмарин, А.А.* Остаточные напряжения в поверхностных слоях с градиентной структурой / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, М.А. Лебедев // Деформация и разрушение материалов. 2022. №2. С.18—26.
4. *Бецофен, С.Я.* Формирование остаточных напряжений в сталях и титановых сплавах при ионном азотировании / С.Я. Бецофен, И.О. Банных, С.М. Сарычев // Металлы. 2006. №5. С.23—28.
5. *Бецофен, С.Я.* Исследование влияния текстуры и гетерогенности состава на измерение остаточных напряжений в ионно-плазменных покрытиях / С.Я. Бецофен, Л.М. Петров, А.А. Ильин, И.О. Банных, А.Н. Луценко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №1. С.39—45.
6. *Hou, Peijun.* Lean duplex TRIP steel : Role of ferrite in the texture development, plastic anisotropy, martensitic transformation kinetics, and stress partition-

- ing / Peijun Hou, Yuan Li, Dongchul Chae, Yang Ren, Ke An, Hahn Choo // *Materialia*. 2021. V.15. Art.100952.
7. Ma, Dan-Dan. Influences of initial microstructures on martensitic transformation and textures during cold rolling and tensile mechanical properties in high manganese TRIP steel / Dan-Dan Ma, Ping Yang, Xinfu Gu, Feng-E Cui // *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V.829. Art.142147.
8. Бецофен, С.Я. Влияние отпуска на фазовый состав и текстуру α - и γ -фаз трип-стали ВНС9-III / С.Я. Бецофен, А.А. Ашмарин, В.Ф. Терентьев, И.А. Грушин, М.И. Гордеева, М.А. Лебедев // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. №5. С.22—28.
9. Bleck, W. Textures in steel sheets / W. Bleck, R. Grossterlinden, U. Lotter, C.-P. Relp // *Mater. Technol.* 1991. №12. P.580—586.
10. Бецофен, С.Я. Текстура и анизотропия пластического течения низкоуглеродистых сталей для глубокой вытяжки / С.Я. Бецофен, В.И. Славов, В.Н. Мацнев, О.С. Костыкова // *Металлы*. 2004. №5. С.93—98.
11. Petrov, R. Microstructure and texture of a lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique / R. Petrov, L. Kestens, A. Wasilkowska, Y. Houbaert // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V.447. P.285—297.
12. Cai, Z.H. Austenite stability and deformation behavior in a cold-rolled transformation-induced plasticity steel with medium manganese content / Z.H. Cai, H. Ding, R.D.K. Misra, Z.Y. Ying // *Acta Materialia*. 2015. V.84. P.229—236.
13. Tsuchida, N. Room-temperature creep tests under constant load on a TRIP-aided multimicrostructure steel / N. Tsuchida, N. Nagahisa, S. Harjo // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.700. P.631—636.
14. Chen, S.-C. Microstructure and mechanical behaviors of GPa-grade TRIP steels enabled by hot-rolling processes / S.-C. Chen, Y.-T. Wang, Y.-C. Lin, C.-Y. Huang, J.-R. Yang, H.-W. Yen // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V.761. Art.138005.
15. Kanga, J. Design of a low density Fe-Mn-Al-C steel with high strength-high ductility combination involving TRIP effect and dynamic carbon partitioning / J. Kanga, Y.J. Li, X.H. Wang, H.S. Wang, G. Yuan, R.D.K. Mishra, G.D. Wang // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V.742. P.464—477.
16. Ennis, B.L. Metastable austenite driven work-hardening behaviour in a TRIP-assisted dual phase steel / B.L. Ennis, E. Jimenez-Melero, E.H. Atzema, M. Krugla, M.A. Azeem, D. Rowley, D. Daisenberger, D.N. Hanlon, P.D. Lee // *Intern. J. Plasticity*. 2017. V.88. P.126—139.
17. Van Dijk, N.H. Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling / N.H. Van Dijk, A.M. Butt, L. Zhao, J. Sietsma, S.E. Offerman, J.P. Wright, S. Van der Zwaag // *Acta Materialia*. 2005. V.53. P.5439—5447.
18. Song, C. Stress partitioning among ferrite, martensite and retained austenite of a TRIP-assisted multiphase steel : An in situ high-energy X-ray diffraction study / C. Song, H. Yua, J. Lu, T. Zhoua, S. Yang // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V.726. P.1—9.
19. Allain, S.Y.P. In-situ investigation of quenching and partitioning by high energy X-ray diffraction experiments / S.Y.P. Allain, G. Geandier, J.C. Hel, M. Soler, F. Danoix, M. Gouny // *Scripta Materialia*. 2017. V.131. P.15—18.
20. Tomota, Y. Tensile behavior of TRIP-aided multi-phase steels studied by in situ neutron diffraction / Y. Tomota, H. Tokuda, Y. Adachi, M. Wakita, N. Minakawa, A. Moriai, Y. Morii // *Acta Materialia*. 2004. V.52. P.5737—5745.
21. Xu, P.G. Evaluation of austenite volume fraction in TRIP steel sheets using neutron diffraction / P.G. Xu, Y. Tomota, Y. Arakaki, S. Harjo, H. Sueyoshi // *Mater. Characterization*. 2017. V.127. P.104—110.
22. Ашмарин, А.А. Особенности определения количественного фазового состава в трип-сталлях / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, Е.И. Лукин, М.И. Гордеева // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. №12. С.17—22.
23. Zheng, Jing. Modeling and simulation of weld residual stresses and ultrasonic impact treatment of welded joints / Jing Zheng, Ayhan Ince, Lanqing Tang // *Procedia Engineering*. 2018. V.213. P.36—47.
24. Chen, Lin. Numerical and experimental investigation on microstructure and residual stress of multi-pass hybrid laser-arc welded 316L steel / Lin Chen, Gaoyang Mi, Xiong Zhang, Chunming Wang // *Mater. Design*. 2019. V.168. Art.107653.
25. Park, Jeong-Ung. The effect of initial stress induced during the steel manufacturing process on the welding residual stress in multi-pass butt welding / Jeong-Ung Park, Gyubaek An, Wanchuck Woo // *Intern. J. Naval Architecture and Ocean Eng.* 2018. V.10. P.129—140.
26. Javadi, Y. Residual stress measurement round robin on an electron beam welded joint between austenitic stainless steel 316L(N) and ferritic steel P91 / Y. Javadi, M.C. Smith, K. Abburi [et. al.] // *Intern. J. Pressure Vessels and Piping*. 2017. V.154. P.41—57.
27. Martinson, P. Residual stress analysis of laser spot welding of steel sheets / P. Martinson, S. Daneshpour, M. Kozak, S. Riekehr, P. Staron // *Mater. Design*. 2009. V.30(9). P.3351—3359.
28. Hwang, Byoungchul. Correlation of austenite stability and ductile-to-brittle transition behavior of high-nitrogen 18Cr-10Mn austenitic steels / Byoungchul Hwang, Tae-Ho Lee, Seong-Jun Park, Chang-Seok Oh, Sung-Joon Kim // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. V.528. P.7257—7266.
29. Ашмарин, А.А. Исследование влияния отжига на фазовый состав и термические коэффициенты линейного расширения трип-стали ВНС9-III / А.А. Ашмарин, С.Я. Бецофен, Е.И. Лукин // *Металлы*. 2022. №6. С.66—72. — (А.А. Ashmarin, S.Ya. Betsofen, E.I. Lukin. «Effect of annealing on the phase composition and the linear thermal expansion coefficient of VNS9-Sh TRIP steel». 2022. №11. P.1397—1402.)

УДК 620.18:620.17:539.374:669.14.018.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ,
РЕЛАКСАЦИОННОЙ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08X18N10T,
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РКУ-ПРЕССОВАНИЯ.
I. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ¹**

©2023 г. **В.И. Копылов^{1*}, В.Н. Чувильдеев^{1*}, А.В. Нохрин^{1*}, М.Ю. Грязнов^{1*},
С.В. Шотин^{1*}, К.Е. Сметанина^{1*}, Н.Ю. Табачкова^{2*,3*}**

^{1*}Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
E-mail: kopylov@nfti.unn.ru

^{2*}Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

^{3*}Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

Поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.

После доработки 20 апреля 2023 г. принята к публикации 22 мая 2023 г.

Исследована микроструктура и механические свойства при комнатной и повышенной температурах ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 08X18N10T, полученной методом равноканального углового прессования (РКУП) при температурах 150 и 450 °С. Установлено, что УМЗ сталь имеет повышенное содержание α' -мартенсита и при ее нагреве происходит выделение наночастиц σ -фазы. Показано, что УМЗ сталь обладает высокими значениями предела прочности и хорошей пластичностью. Отмечено снижение коэффициента Холла—Петча УМЗ стали, что обусловлено фрагментацией частиц δ -феррита при РКУП.

Ключевые слова: аустенитная сталь; мелкозернистая микроструктура; прочность.

Крупнозернистые аустенитные стали системы Fe-Cr-Ni широко используются в атомном машиностроении, нефтяной и химической промышленности. Аустенитные стали применяются для изготовления высокоответственных конструкций, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия коррозионно-агрессивных сред [1, 2].

Одна из ключевых задач металловедения — повышение прочности аустенитных сталей при сохранении их высокой стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК). Традиционный подход к повышению прочности, заключающийся в отжиге, приводящем к выделению частиц карбидов хрома по гра-

ницам зерен аустенита, в данном случае неприменим. Необходима разработка новых способов повышения прочности аустенитных сталей.

Одним из популярных вариантов повышения эксплуатационных характеристик коррозионно-стойких сплавов является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры. Для метастабильных аустенитных сталей с этой целью традиционно используется холодная пластическая деформация с последующим отжигом [3—6]. В настоящее время для формирования УМЗ структуры применяют разные методы интенсивного пластического деформирования (ИПД): равноканальное угловое прессование (РКУП) [7—11], кручение под квазигидростатическим давлением [12], ротационную ковку [13], экструзию [14] и др. Перспективы применения этих методов обусловлены тем, что оптимальный выбор температуры ИПД позволяет формировать однород-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №22-19-00238).

Исследование микроструктуры сталей методом ПЭМ выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСИС» при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект №075-15-2021-696).

ную аустенитную УМЗ микроструктуру без дополнительной термической обработки [12, 15, 16]. Несмотря на определенные успехи в повышении твердости и прочности аустенитных сталей, следует отметить, что часто применение ИПД приводит к деформационно-стимулированному распаду аустенита [7, 9, 11, 13, 14]. Это может отрицательно сказываться на коррозионной стойкости УМЗ аустенитных сталей. В некоторых случаях с помощью ИПД удастся обеспечить сочетание повышенной прочности и пластичности в УМЗ аустенитных сталях [17–19]. Актуальной является практическая задача выбора оптимальных режимов термдеформационной обработки аустенитных сталей, обеспечивающих повышение их прочности без снижения коррозионной стойкости.

Еще более сложная задача — обеспечить высокую релаксационную стойкость аустенитных сталей. Особую важность задача повышения релаксационной стойкости имеет при разработке машиностроительного крепежа, при реализации мер для достижения высоких характеристик усталости, сопротивления ползучести, стойкости против коррозионного растрескивания под напряжением и др. [20, 21]. Высокая релаксационная стойкость определяет возможность крепежа создавать необходимый уровень прижимного усилия в течение длительного времени эксплуатации [22]. Повышение релаксационной стойкости материалов с одновременным обеспечением высокой прочности позволит увеличить прижимное усилие крепежа и сохранить его в течение заметно большего времени эксплуатации. Проблеме исследования механизмов релаксационной стойкости крупнозернистых материалов посвящено множество работ [20–24]. Для крупнокристаллических материалов обычно предполагается, что чем выше уровень внутренних напряжений, тем меньше глубина релаксации (величина снижения напряжения за заданный интервал времени), поэтому традиционный способ повышения их релаксационной стойкости заключается в деформационном упрочнении [23]. С этой точки зрения УМЗ сплавы, полученные с использованием методов ИПД — перспективные кандидаты для применения в качестве базовых материалов для высокопрочного релаксационно-стойкого крепежа.

Цель настоящей работы — изучение влияния ИПД и отжига на релаксационную

стойкость и стойкость к МКК аустенитной стали 08X18H10T. Эта сталь широко применяется в атомном машиностроении и ядерной энергетике для изготовления машиностроительного крепежа, эксплуатирующегося в условиях одновременного воздействия повышенных температур, механических нагрузок и коррозионно-агрессивных сред. В частности, низкая прочность и высокая скорость релаксации напряжений аустенитных сталей приводит к затруднениям в реализации операций сборки—разборки изделий после их длительной эксплуатации. Спецификой исследуемого объекта является повышенное содержание δ -феррита, который, являясь дефектом литья или термической обработки литой заготовки, часто присутствует в массивных заготовках аустенитных сталей. Предполагается публикация материала исследования в трех частях: часть I посвящена исследованию микроструктуры, фазового состава и механических свойств УМЗ стали 08X18H10T; в части II будут приведены результаты исследования релаксационной стойкости и коррозионной стойкости УМЗ сталей, полученных по различным режимам РКУП и отжига. Наконец, в части III будет дано описание особенностей деформационного поведения (сверхпластичности) УМЗ стали при повышенных температурах.

Материалы и экспериментальные методики. Объектом исследования была метастабильная аустенитная сталь 08X18H10T состава Fe-0,08% C-17,9% Cr-10,6% Ni-0,5% Si-0,1% Ti. Формирование УМЗ структуры в стали проводилось методом РКУП с помощью прессы Ficer HF 400L в оснастке с углом пересечения рабочего и выходного каналов $\pi/2$. Заготовки размером 14×14×75 мм подвергались после закалки с температуры нагрева 1050 °С в воду обработке методом РКУП. Схема деформации при РКУП представлена на фиг. 1, а. Используемая схема деформации — модификация режима А при РКУП [25, 26]. Выбранный режим ИПД обеспечивает наибольший ресурс пластичности стали при заданных температурно-скоростных режимах РКУП: скорость деформирования 0,4 мм/с; температура РКУП 150 и 450 °С; число циклов прессования $N = 1–4$; степень деформации за один цикл РКУП $\varepsilon = 0,7$. После каждого цикла РКУП заготовка охлаждается до комнатной температуры, далее ее подгоняют под рабочий канал, сма-



Фиг. 1. Схема деформации при РКУП (а) и общий вид образцов, изготовленных при 150 °С (б)

зывают, устанавливают в рабочем канале РКУП-штампа и прогревают в течение 15 мин перед очередным циклом РКУП. При РКУП использовалась графитовая смазка с добавкой дисульфида молибдена. Фотографии полученных заготовок приведены на фиг. 1, б.

Микроструктуру сталей исследовали на растровых электронных микроскопах (РЭМ) Jeol JSM-6490 и Tescan Vega 2, а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F. Рентгенофазовый анализ (РФА) сталей проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Для определения параметров кристаллической решетки и расчета массовой доли фаз применили метод Ритвельда.

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

разрушения. Фрактографический анализ изломов после испытаний на растяжение проводили с помощью РЭМ Jeol JSM-6490.

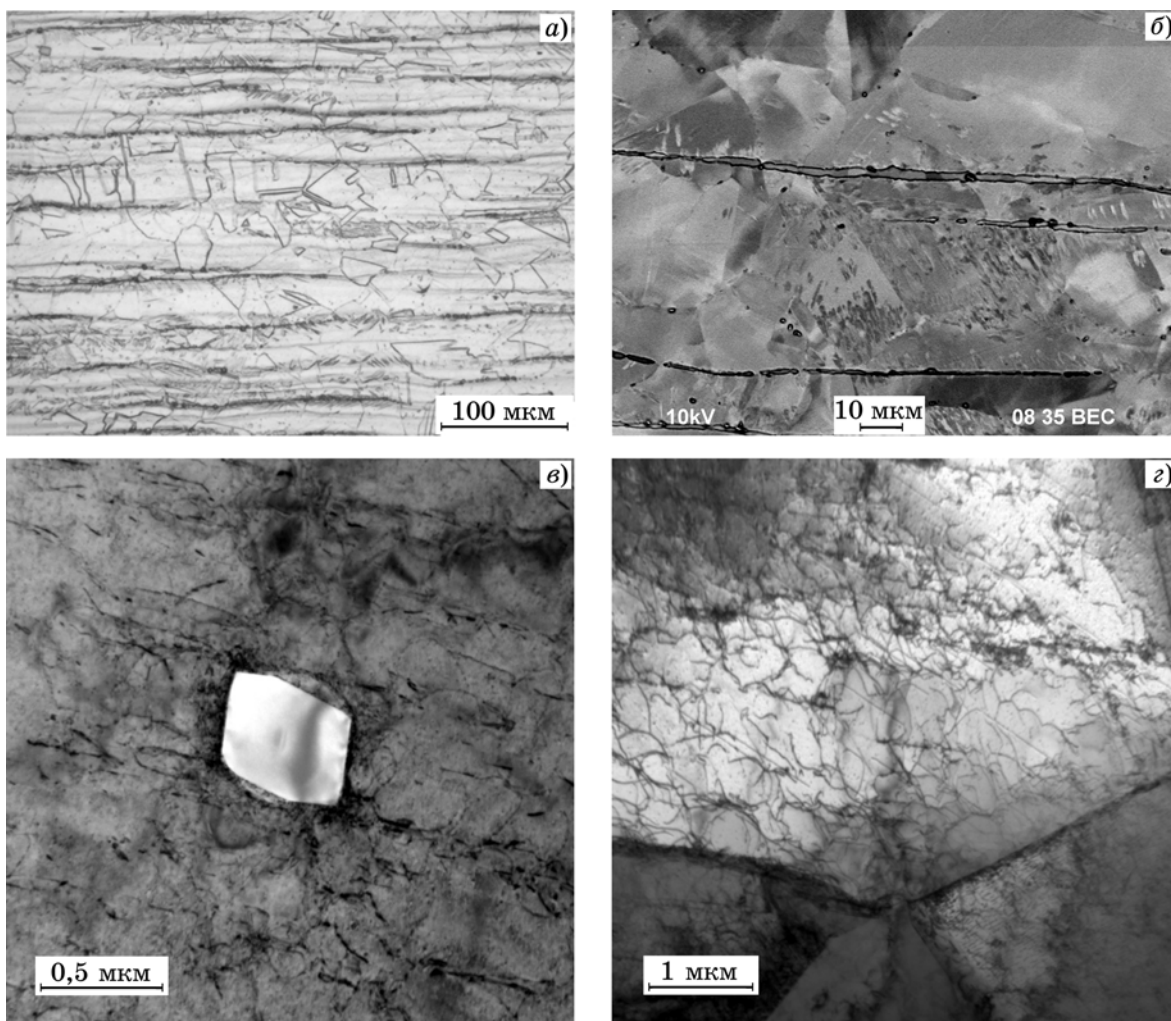
Для исследования термической стабильности структуры и свойств УМЗ стали проводились отжиги образцов в воздушной печи в интервале температур от 100 до 900 °С с охлаждением в воду. Длительность изотермической выдержки составляла 60 мин.

Результаты экспериментов. Исследование микроструктуры. В состоянии поставки сталь 08X18H10T имеет однородную микроструктуру аустенита (фиг. 2, а, б). Средний размер аустенитного зерна ~20 мкм. В микроструктуре крупнозернистой стали наблюдаются тонкие (толщиной до 10 мкм) полосы ферритной δ -фазы, вытянутые вдоль направления деформации (см. фиг. 2, а, б). Длина полос δ -феррита 500 мкм. В зернах аустенита наблюдаются решеточные дислокации (фиг. 2, в), а также единичные микро- и субмикроразмерные частицы карбида и карбонитрида титана (фиг. 2, г).

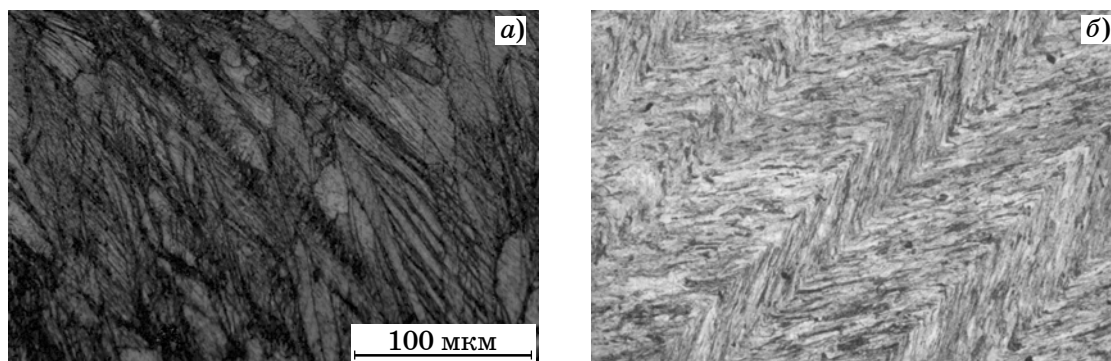
После первого цикла РКУП макроструктура стальной заготовки представляет собой чередующиеся макрополосы локализованной деформации (фиг. 3, а). После четвертого цикла РКУП макроструктура становится более однородной, но макрополосы локализации деформации по-прежнему видны достаточно отчетливо (фиг. 3, б).

На фиг. 4, а представлены рентгеновские дифрактограммы образцов стали 08X18H10T в исходном состоянии и после РКУП. На дифрактограмме крупнозернистой стали отчетливо виден рентгеновский пик (111) δ -феррита (PDF №00-006-0696) на угле дифракции $2\theta \approx 45$ град., расположенный вблизи высокоинтенсивного пика (110) γ -Fe (PDF №01-071-4649). Результаты РФА свидетельствуют о том, что средняя массовая доля δ -фазы в стали 08X18H10T в исходном состоянии составляет ~1,5—3%. В данной стали δ -фаза имеет параметр решетки 2,8869 Å, а γ -фаза — 3,5875 Å.

В результате РКУП в структуре появляется α' -мартенсит деформации. Поскольку параметры кристаллической решетки α' - и δ -фаз близки, на дифрактограммах УМЗ образцов пики, соответствующие α' - и δ -фазам, накладываются один на другой. В связи с этим на дифрактограммах УМЗ образцов рентгеновский пик при угле дифракции $2\theta \approx 45$ град. обозначен как относящийся одновре-



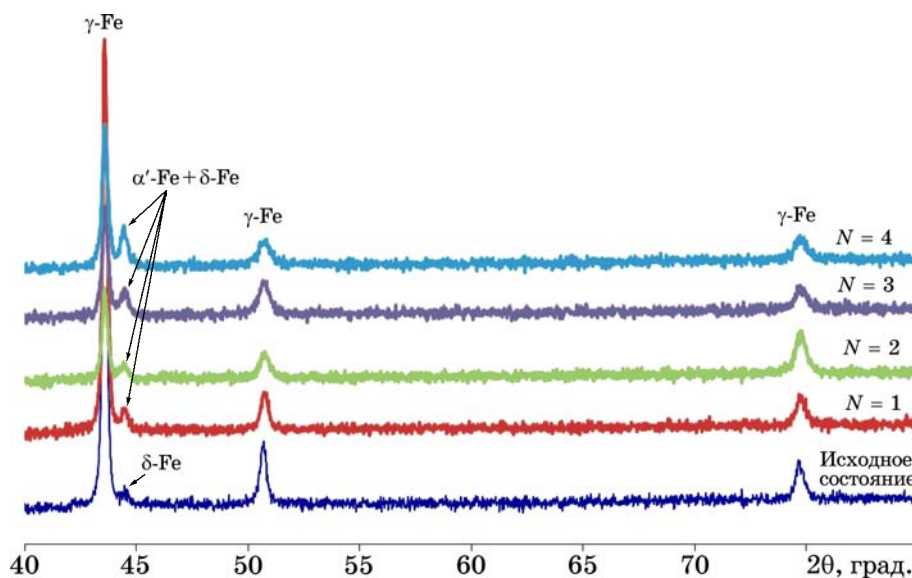
Фиг. 2. Микроструктура стали 08X18H10Т в исходном состоянии: *а, б* — выделения δ -фазы в стали в исходном состоянии (*а* — металлография; *б* — РЭМ); *в, г* — микроструктура зерен аустенита (ПЭМ)



Фиг. 3. Макроструктура образцов стали 08X18H10Т после первого (*а*) и четвертого (*б*) цикла РКУП при температуре 150 °С

менно к α' - и δ -фазам. После первого цикла РКУП ($N = 1$) при температуре 150 °С суммарное содержание ($\alpha' + \delta$)-фаз повышается до ~6%, а после числа циклов РКУП $N = 4$ — до 7—8%. Таким образом, можно утверждать, что после четырех циклов РКУП ($t = 150$ °С) содержание α' -мартенсита возрастает от 0 до 5—6%. Рентгеновские исследования образцов,

подвергнутых РКУП при температуре 450 °С, также свидетельствуют об образовании α' -мартенсита. На фиг. 4 отчетливо видно, что на дифрактограммах образцов после РКУП при 450 °С присутствует рентгеновский пик ($2\theta \approx 45$ град.), интенсивность которого превышает интенсивность аналогичного пика в исходном состоянии. Это позволяет сделать



Фиг. 4. Результаты РФА образцов стали 08X18H10T в исходном состоянии и после числа циклов $N = 1$ —4 РКУП при температуре 450 °C

вывод, что повышенная интенсивность пика при угле дифракции $2\theta \approx 45$ град. после РКУП обусловлена присутствием α' -фазы (PDF №00-006-0696)².

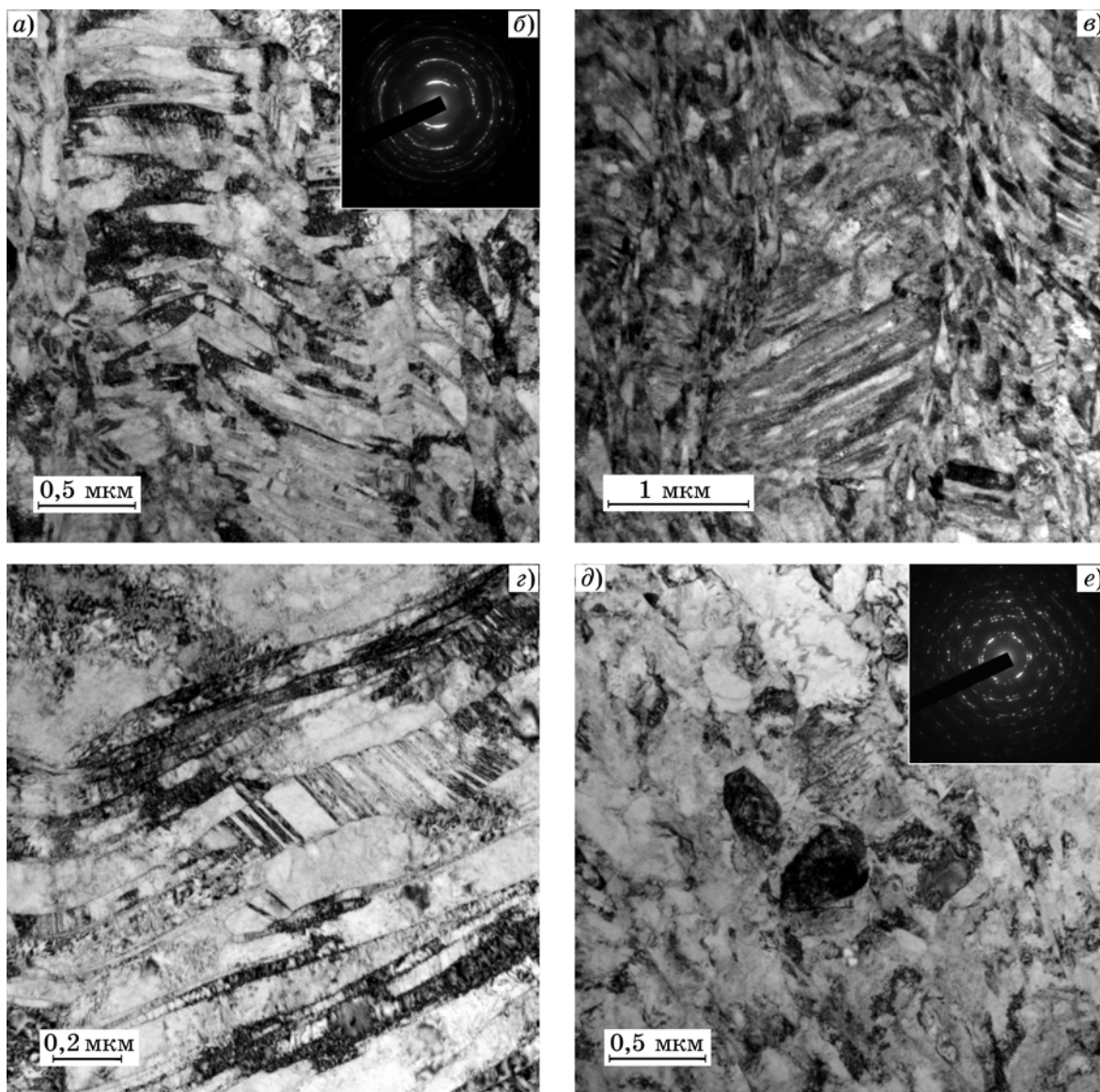
Обработка методом РКУП приводит к уширению рентгеновских пиков. Полуширина на полувывсоте пиков (111) δ -Fe и (110) γ -Fe для крупнозернистой стали составляет 0,196 и 0,193 град. соответственно. В УМЗ стали после четырех циклов РКУП при температуре 150 °C полуширина пиков (111) (α' + δ)-Fe и (110) γ -Fe составляет соответственно 0,300 и 0,277 град., а для образцов УМЗ стали после четырех циклов РКУП при температуре 450 °C — соответственно 0,407 и 0,289 град. При этом параметры кристаллической решетки α' -Fe и γ -Fe для УМЗ стали после четырех циклов РКУП ($a_{\alpha'} = 2,8718$ Å, $a_{\gamma} = 3,5863$ Å при $t_{\text{РКУП}} = 150$ °C; $a_{\alpha'} = 2,8780$ Å, $a_{\gamma} = 3,5897$ Å при $t_{\text{РКУП}} = 450$ °C) близки к параметрам решетки феррита и аустенита в крупнозернистой стали. Это позволяет предположить, что после четырех циклов РКУП основной вклад в уширение рентгеновских пиков определяется малым размером зерна (малый размер ОКР (область когерентного рассеяния)).

Одновременно с распадом аустенита при РКУП наблюдается измельчение зеренной

микроструктуры стали. После четырех циклов РКУП при 150 и 450 °C в стали 08X18H10T формируется УМЗ микроструктура со средним размером зерна соответственно 0,3 и 0,5—0,7 мкм (фиг. 5). Для образцов стали, полученных методом РКУП при температуре 150 °C, на микроуровне видны пересекающиеся микрополосы локализации деформации, которые приводят к разной ориентации зерен аустенита (фиг. 5, а, в, г). Микроструктура образцов после РКУП при температуре 450 °C более однородная, явно выраженных микрополос сдвига не выявлено (фиг. 5, д). В некоторых зернах аустенита видны нанодвойники (см. фиг. 5, г). Выделений частиц карбидов хрома в микроструктуре стали после РКУП обнаружено не было. При металлографических и электронно-микроскопических исследованиях наличие полос δ -фазы в УМЗ микроструктуре не выявлено, что позволяет сделать вывод об их сильной фрагментации при РКУП. Наличие отдельных точечных рефлексов на кольцевых электронограммах свидетельствует о присутствии большеугловых границ в микроструктуре УМЗ стали, полученной методом РКУП при температуре 450 °C (см. фиг. 5, д). Электронограммы для образцов УМЗ стали после РКУП при температуре 150 °C более размыты (см. фиг. 5, б).

Исследования термической стабильности УМЗ микроструктуры при отжиге показывают, что температура начала рекристаллизации в УМЗ стали ($N = 4$, $t_{\text{РКУП}} = 450$ °C)

²Отметим также, что образцы фольг, изготовленные для проведения ПЭМ исследований, проявляют намагниченность, что косвенно подтверждает наличие α' -мартенсита в образцах УМЗ стали после РКУП. См. также приложение А к данной статье.

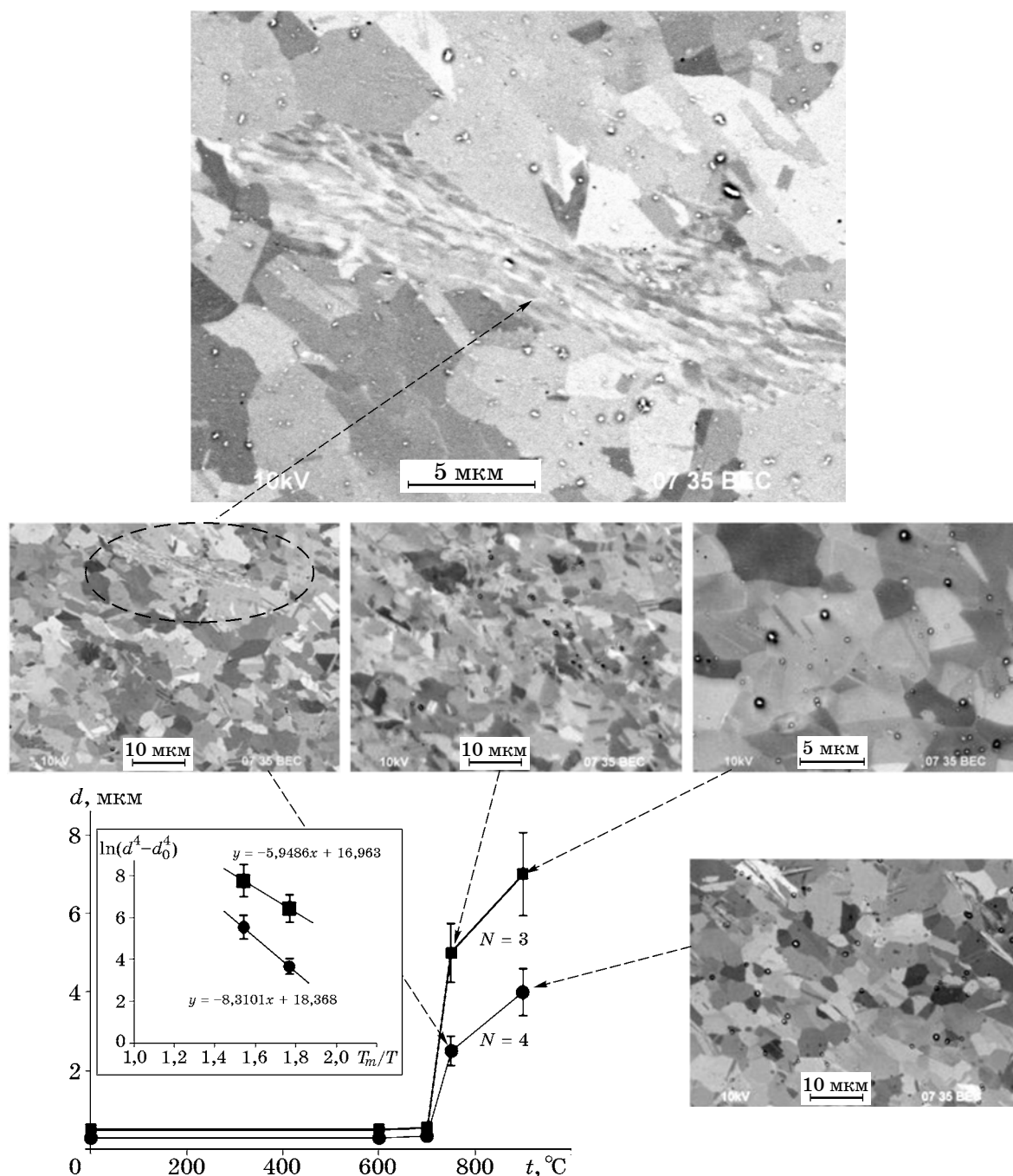


Фиг. 5. Микрофотографии (а, в—д) и картины дифракции (б, е) микроструктуры стали 08X18N10Т в состоянии после РКУП ($N = 4$) при температурах 150 (а—г) и 450 °С (д, е)

составляет $t_1 = 750$ °С, а процессы рекристаллизации имеют ярко выраженный аномальный характер, сопровождающийся формированием разнотермической структуры. После отжига при 750 °С, 1 ч в микроструктуре УМЗ стали наблюдаются области рекристаллизованного металла со средним размером зерна $d = 5\text{—}7$ мкм, объемная доля которых не превышает 3—10%. При повышении температуры отжига отмечено увеличение как объемной доли рекристаллизованного металла, так и среднего размера зерна. После отжига при температуре 900 °С в течение 1 ч в стали 08X18N10Т формируется равноосная аустенитная микроструктура с $d = 8\text{—}12$ мкм (фиг. 6). Увеличение числа циклов РКУП до $N = 4$ при $t_{\text{РКУП}} = 450$ °С не приводит к из-

менению температуры начала рекристаллизации t_1 , но сопровождается уменьшением размера зерна d (фиг. 6). В полностью рекристаллизованной структуре после отжига при 900 °С видны скопления микро- и субмикроразмерных частиц, образовавшихся на месте исходных вытянутых частиц δ -феррита, длиной до 0,5 мкм.

Обобщение результатов РФА показывает, что с повышением температуры нагрева до 600 °С (1 ч) наблюдается уменьшение массовой доли ($\alpha' + \delta$)-фазы, которая после отжига при температуре 800 °С не превышает ошибки измерения ($\pm 1\%$) вне зависимости от режима РКУП (интенсивность рентгеновских пиков ($\alpha' + \delta$)-фазы не превышает интенсивности фона).

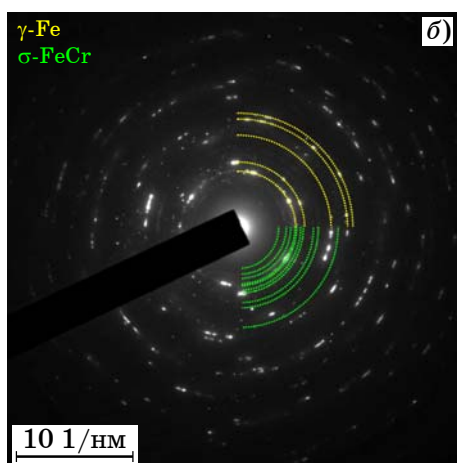
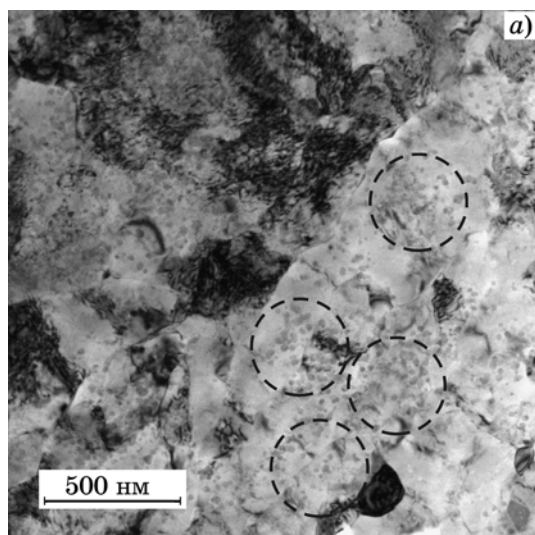


Фиг. 6. Зависимости размера зерна d от температуры отжига образцов УМЗ стали 08X18N10Т, подвергнутых РКУП при 450 °С

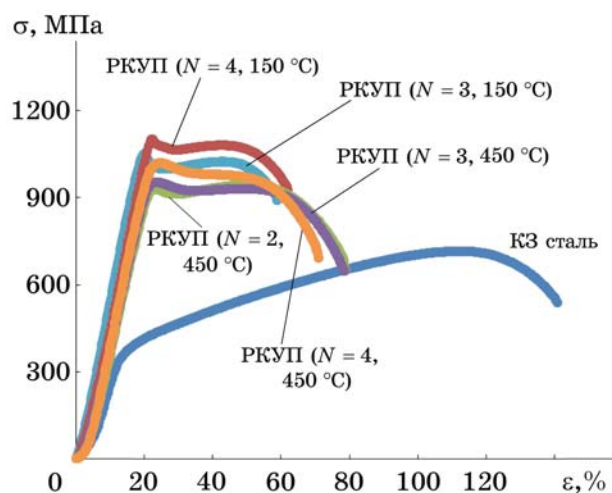
Проведенные электронно-микроскопические исследования в режиме *in situ* показали, что при нагреве до 600 °С в структуре УМЗ стали наблюдается выделение светлых нанодисперсных частиц. Средний размер и объемная доля частиц увеличиваются с повышением температуры нагрева. После нагрева до температуры 800 °С и при выдержке в течение 0,5 ч средний размер частиц близок к 50 нм (фиг. 7, а). По результатам электронно-микроскопических исследований выделяю-

щиеся частицы являются σ -фазой (интерметаллид Fe-Cr) (фиг. 7, б). Пики σ -фазы на рентгеновских дифрактограммах отожженных образцов отсутствуют, что, видимо, обусловлено малостью размеров выделяющихся частиц. Ранее уже сообщалось о возможности выделения частиц σ -фазы при отжиге УМЗ стали 08X18N10Т [8, 9]. Частицы σ -фазы равномерно расположены в объеме зерен УМЗ стали.

Испытания на растяжение. Кривые растяжения $\sigma(\epsilon)$ образцов крупнозернистой и



Фиг. 7. Выделения частиц второй фазы при нагреве УМЗ стали 08X18H10T ($N = 4$, $t = 450^\circ\text{C}$) до температуры 800°C и выдержке в течение 60 мин: *a* — общий вид (области интенсивного выделения частиц выделены штриховыми линиями); *b* — кольцевая электронограмма

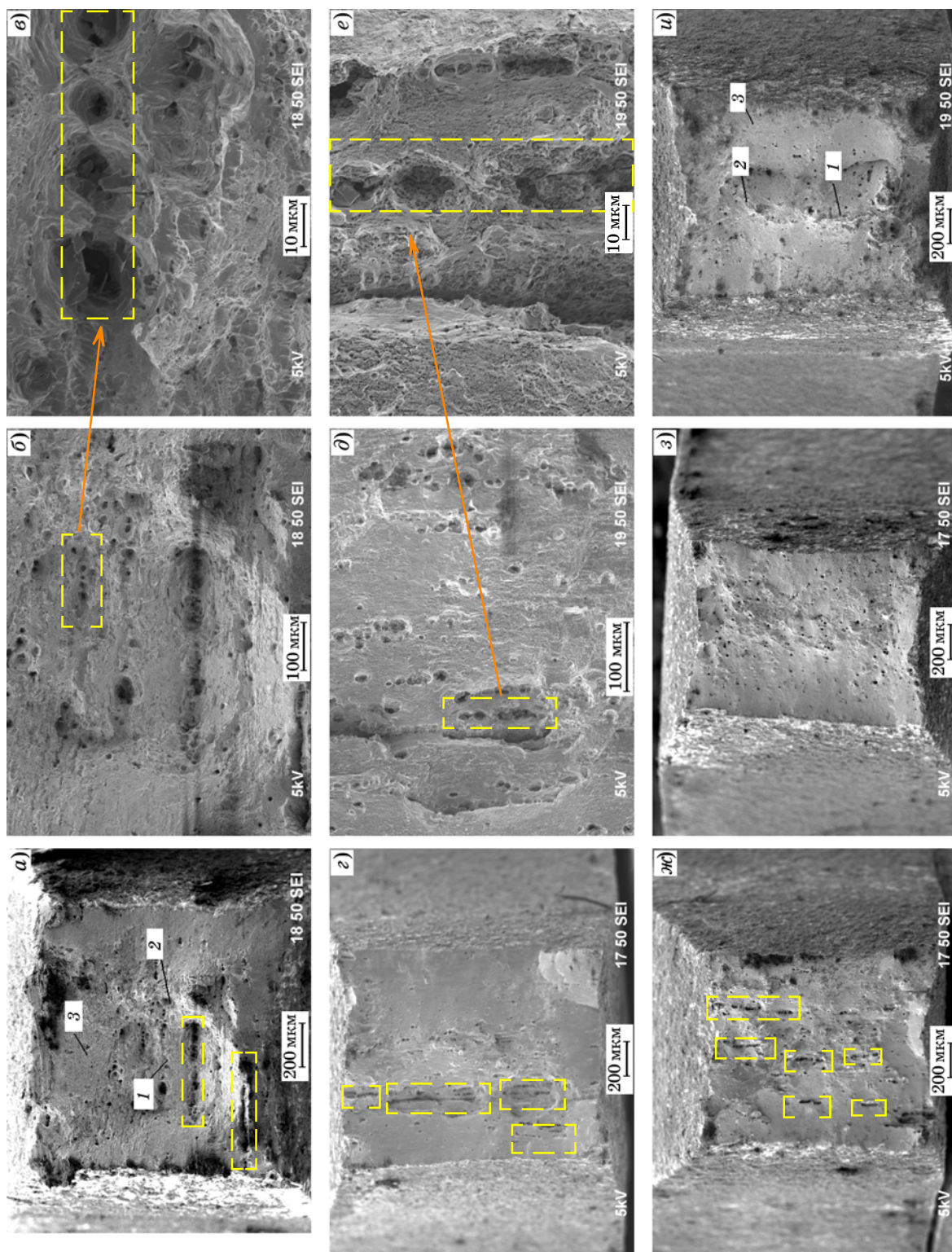


Фиг. 8. Диаграммы растяжения образцов крупнозернистой (КЗ) и УМЗ стали при комнатной температуре

УМЗ стали при комнатной температуре представлены на фиг. 8. Кривая $\sigma(\epsilon)$ крупнозернистой стали имеет классический вид, с протяженной стадией деформационного упрочнения. Величина предела прочности крупнозернистой стали $\sigma_b = 720$ МПа. Это весьма высокое значение, которое обусловлено, вероятно, наличием частиц δ -феррита и относительно малым размером зерна аустенита (~ 20 мкм) в горячедеформированной стали. На диаграммах растяжения $\sigma(\epsilon)$ образцов УМЗ стали явно выражено наличие «верхнего предела текучести», после которого следуют уменьшение напряжения на 30—50 МПа и непродолжительная стадия устойчивого пластического течения, которая переходит в стадию локализации пластической деформации. Повышение температуры РКУП

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

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



Фиг. 9. Данные фратографического анализа (РЭМ) изломов образцов КЗ (а—в) и УМЗ (з—и) стали после испытаний на растяжение: на з—е — изломы образцов УМЗ стали после РКУП при 150 °С ($N = 4$); на ж—и — изломы образцов УМЗ стали после РКУП при 450 °С и разным числе циклов: ж — $N = 1$; з — $N = 3$; и — $N = 4$; характерные зоны: 1 — волокнистая зона; 2 — радиальная зона; 3 — зона сдвига

от 150 до 450 °С приводит к незначительному увеличению длительности стадии равномерной деформации. Наличие верхнего предела текучести на диаграммах $\sigma(\epsilon)$ для УМЗ сталей может быть связано с эффектом деформационного старения [27—29] или с прерывистой деформацией Людерса, которая также может приводить к такой форме кривых $\sigma(\epsilon)$ [3, 30].

Приведенные в таблице результаты испытания образцов крупнозернистой (КЗ) и УМЗ стали 08X18H10T на растяжение показывают, что сформированная методом РКУП ($N = 4$, $t = 150$ °С) УМЗ структура характеризуется уменьшенным от 125 до 45% относительным удлинением δ до разрушения образца стали и увеличенным пределом прочности σ_b от 720 до 1100 МПа. В результате РКУП при более высокой температуре (450 °С) отмечается незначительное уменьшение достигнутого значения предела прочности до 1020 МПа и повышение пластичности до $\delta \approx 60\%$.

По данным фрактографического анализа в изломах образцов крупнозернистой и УМЗ стали после испытаний на растяжение выявлены три характерные зоны — волокнистая, радиальная и зона среза (фиг. 9). Важно при этом отметить, что в крупнозернистой стали зона среза занимает ~50% общей площади излома. В УМЗ стали после РКУП ($N = 4$, $t_{\text{РКУП}} = 150, 450$ °С) зона среза занимает ~70%. Таким образом, формирование УМЗ структуры приводит к увеличению площади излома, приходящейся на зону среза, и, как следствие, к уменьшению вязкой составляющей в изломе.

На изломах КЗ образцов желтой штриховой линией отмечены протяженные пустоты длиной до 0,5 мм, которые, по-видимому, образовались в области расположения δ -феррита (фиг. 9, а—в). Также на изломах образцов отчетливо видны единичные пустоты размером до 10—20 мкм, вероятной причиной их образования служат неметаллические включения (см. фиг. 2). На поверхности излома образцов УМЗ сталей после числа циклов РКУП $N = 3$ и 4 при 450 °С преимущественно встречаются единичные пустоты размером 5—10 мкм (фиг. 9, ж—и). На поверхности изломов УМЗ образцов после РКУП при 150 °С иногда наблюдаются области, в которых присутствуют частицы фрагментированного δ -феррита (фиг. 9, з—е). На фиг. 9, з такие области выделены штриховой

линией. Вероятно, температуры нагрева 150 °С при РКУП недостаточно для полной и эффективной фрагментации частиц δ -феррита, изначально присутствующих в микроструктуре КЗ стали (см. фиг. 2).

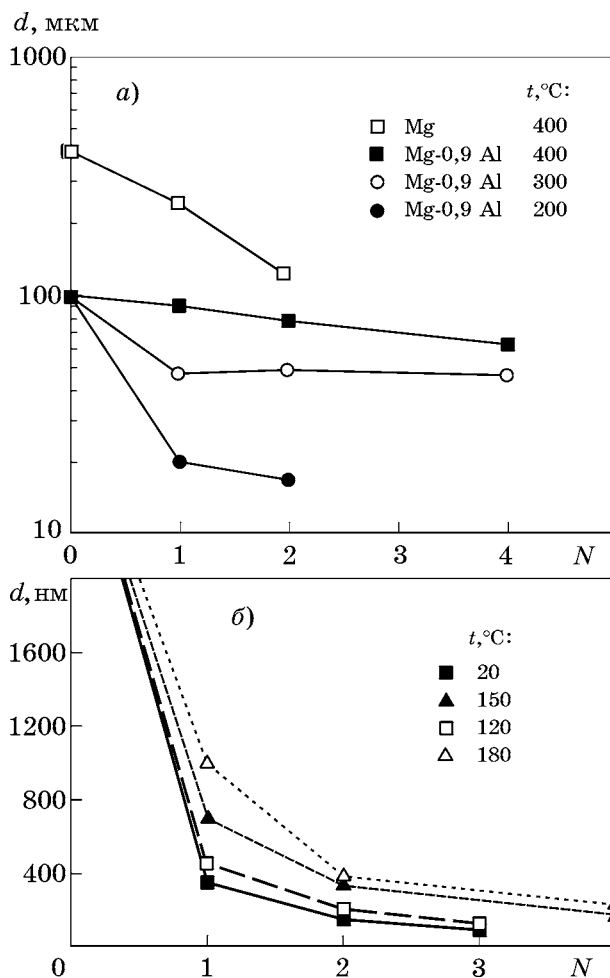
Обсуждение результатов. *Эволюция микроструктуры стали при РКУП.* Как известно, в процессе пластической деформации метастабильной аустенитной стали происходит деформационно-стимулированное образование мартенсита ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$) [3, 4]. В ходе нагрева развитие получает обратная трансформация α' -мартенсита в аустенит [3—6]. При этом средний размер зерна аустенита уменьшается и в результате обеспечивается получение повышенной прочности стали. В целом данная картина эволюции микроструктуры сохраняется и при обработке аустенитной стали 08X18H10T методом РКУП.

Важно отметить ряд специфических особенностей микроструктуры УМЗ стали 08X18H10T, учет которых важен для дальнейшего анализа полученных результатов. Во первых, обращает на себя внимание присутствие мартенсита в УМЗ стали после РКУП при температуре 450 °С. На приведенных на фиг. 4 дифрактограммах образцов, полученных методом РКУП при 450 °С, наблюдается повышенная интенсивность пика при угле дифракции $2\theta \approx 45$ град. Отметим также, что интенсивности пиков при таком угле дифракции для образцов, полученных при 150 и 450 °С, сопоставимы между собой. Поскольку содержание δ -феррита при РКУП изменяться не может, полученный результат свидетельствует о высоком содержании α' -фазы после РКУП при 450 °С. Это достаточно неожиданно, поскольку обычно предполагается, что повышение температуры деформации приводит к уменьшению содержания мартенсита в деформированной стали [3, 4]. В результате были проведены дополнительные исследования, которые подтвердили наличие α' -мартенсита в структуре стали после РКУП при повышенных температурах (полученные данные приведены в приложении А).

По нашему мнению, есть две основные причины формирования значительного количества α' -мартенсита в образцах стали после РКУП при 450 °С. В качестве первого фактора следует отметить, что скорость образования α' -мартенсита существенно зависит от среднего размера зерна аустенита [4, 31]. В

обзоре [4] отмечается, что даже незначительное уменьшение среднего размера зерна аустенита может привести к сильному снижению скорости образования α' -мартенсита. Согласно данным [26, 32—34] повышение температуры ИПД приводит к экспоненциальному увеличению среднего размера зерна металла. Как показано выше, в стали 08X18H10T после РКУП при температурах 150 и 450 °С средний размер зерна составляет ~0,3 и 0,5—0,7 мкм. Наблюдаемое различие может быть причиной некоторого увеличения содержания α' -мартенсита в образцах стали 08X18H10T после РКУП при 450 °С. Различие может быть достаточно существенным при многоцикловом РКУП, когда каждый последующий цикл увеличения количества мартенсита зависит от параметров исходной микроструктуры, сформированной на предыдущем цикле деформирования. В работе [4] показано, что интенсивность изменения среднего размера зерна от степени деформации существенно зависит от температуры ИПД. Из фиг. 10 видно, что при малом числе циклов РКУП может наблюдаться существенное различие в среднем размере зерен (d_1 , d_2 , d_3) для материалов, деформированных при разных температурах ИПД (соответственно t_1 , t_2 , t_3). С увеличением степени деформации различие в размерах зерен $d_1(t_1)$, $d_2(t_2)$, $d_3(t_3)$ уменьшается. Мы полагаем, что в случае РКУП в более крупнозернистом материале зависимость содержания α' -мартенсита от степени деформации может быть сопоставима с аналогичной зависимостью для более мелкозернистого материала, несмотря на заметное различие в температуре ИПД.

Вторым фактором, способствующим отсутствию существенных различий в содержании мартенсита после ИПД при 150 и 450 °С, может быть изменение напряженно-деформированного состояния в области деформации при РКУП. При повышенной температуре РКУП зона деформации может увеличиваться. Это приводит к уменьшению эффективной скорости деформации при РКУП, которая обычно рассчитывается как ширина зоны деформации, деленная на длительность нахождения материала в зоне деформации. Как известно, уменьшение скорости деформации приводит к увеличению содержания мартенсита в аустенитной стали [4, 37, 38]. Таким образом, влияние температуры



Фиг. 10. Зависимость среднего размера зерна d от степени ИПД при разных температурах: а — магниевые сплавы [35]; б — сплавы Al-Zn [36]

РКУП может проявляться косвенным образом, через изменение скорости деформации материала при изменении температуры РКУП.

По нашему мнению, в данном случае следует рассматривать синергетическое влияние сразу нескольких факторов, в числе которых: начальный размер зерна; циклический (step-by-step) характер деформации; изменение эффективной скорости деформации при РКУП. Одновременное влияние сразу всех факторов приводит к появлению заметного количества мартенсита после РКУП при 450 °С.

Обращает на себя внимание еще ряд специфических особенностей УМЗ стали 08X18H10T, полученной методом РКУП. Во-первых, в процессе РКУП пластическая деформация протекает в объеме материала неравномерно, ее локализация проявляется в виде макрополос деформации (см. фиг. 3).

Макрополосы локализованной деформации ориентированы в соответствии с ориентацией главных осей деформации при РКУП ($22,5^\circ$ по отношению к оси заготовки) [25, 26]. Обычно предполагается, что локальная степень деформации внутри полос деформации много больше, чем средняя степень деформации заготовки. Это приводит к тому, что содержание мартенсита в макрополосах локализованной деформации будет намного выше среднего в образце. В процессе последующего отжига это вызовет формирование разнотермической бимодальной микроструктуры. Как видно на фиг. 6, в отожженном материале наблюдаются области с нерекристаллизованной мелкозернистой структурой. По нашему мнению, такие непротравленные области являются фрагментами превращенного мартенсита. При повышении температуры отжига (более 800°C) формируется однородная рекристаллизованная микроструктура аустенита (см. фиг. 6).

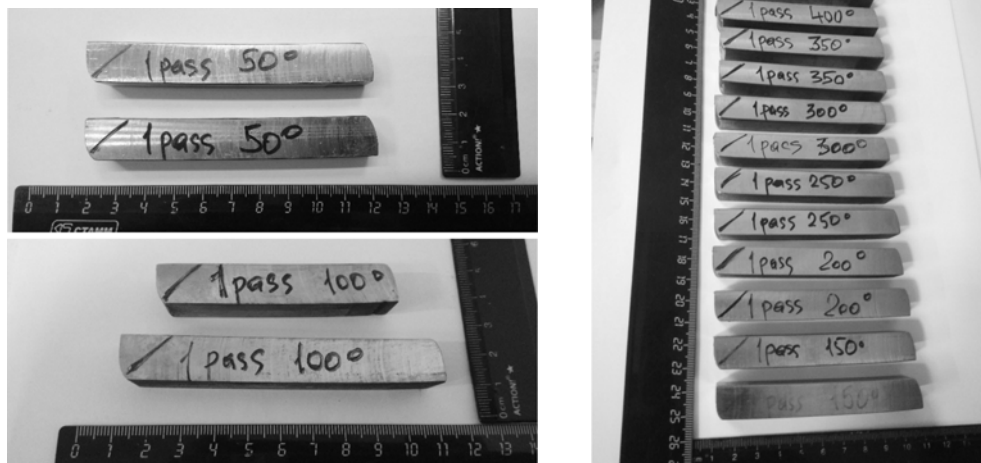
Вторая специфика микроструктуры УМЗ стали после РКУП — это наличие сильно фрагментированных частиц δ -феррита. На фиг. 2, а, б видно, что в микроструктуре стали в исходном состоянии присутствуют сильно вытянутые частицы δ -феррита, длина которых достигает 0,5 мм. В УМЗ стали после РКУП крупные частицы δ -феррита отсутствуют. Следует подчеркнуть, что для превращения δ -феррита в частицы карбидов (Fe_3C , Me_{23}C_6) и σ -фазы требуются более высокие температуры, чем температура РКУП ($150, 450^\circ\text{C}$) [39—41]. Это позволяет предположить, что при РКУП происходит сильная фрагментация прочных частиц δ -феррита, средний размер которых в УМЗ стали становится сопоставим со средним размером зерна аустенита ($0,3\text{—}0,5\text{ мкм}$). Мы предполагаем, что после ИПД частицы δ -феррита относительно равномерно распределены в объеме заготовки. Объемная доля таких прочных частиц в микроструктуре стали не очень велика ($1,5\text{—}3\%$), но их наличие может влиять на коррозионную стойкость стали. Частицы δ -феррита, имеющие ОЦК решетку и химический состав, отличный от химического состава аустенита с ГЦК решеткой, могут приводить к развитию питтинговой коррозии в стали.

И, наконец, третья специфика изучаемого объекта исследования состоит в выделении частиц σ -фазы при нагреве УМЗ стали.

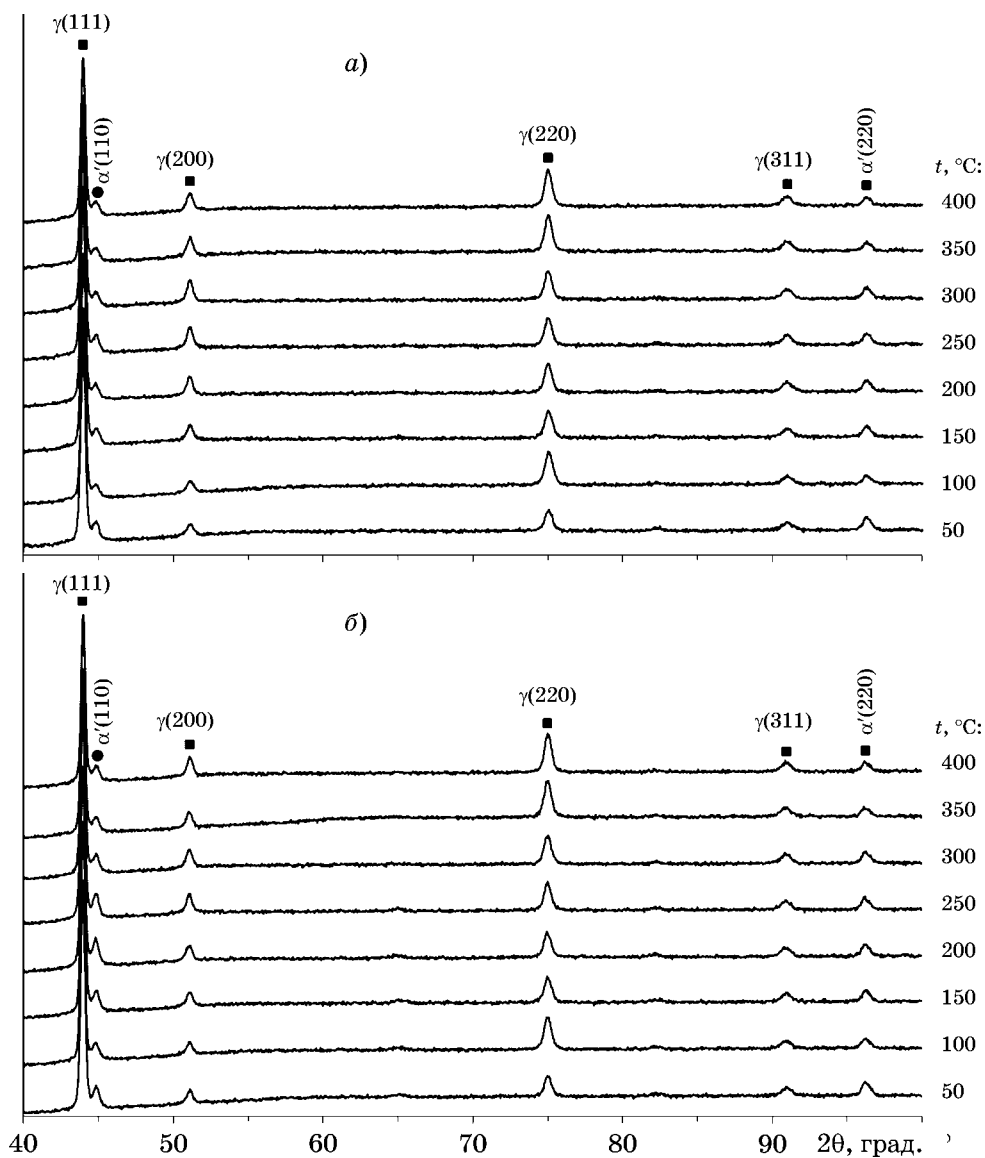
Анализ результатов электронно-микроскопических исследований показывает, что выделение частиц σ -фазы происходит при нагреве УМЗ стали до температуры 600°C . Как известно, формирование неравновесной структуры в материалах приводит к заметному снижению температуры, при которой начинаются диффузионные процессы и фазовые превращения [42, 43]. Мы предполагаем, что ИПД может приводить к усилению неравновесности решетки δ -феррита и при нагреве сильнодеформированные частицы δ -феррита начинают трансформироваться при более низких температурах, чем это наблюдается в обычных крупнозернистых сталях.

Исследование термической стабильности микроструктуры. Проанализируем кинетику роста зерен аустенита при нагреве мелкозернистой стали. Как было показано выше, процесс роста зерен начинается при температурах более 700°C . При этих температурах полностью завершается обратное преобразование мартенсита в аустенит, т.е. его влияние на рост зерен аустенита можно не учитывать. Вместе с тем следует отметить, что образующиеся наночастицы σ -фазы могут оказывать влияние на миграцию границ зерен аустенита при отжиге УМЗ стали 08X18H10T.

Анализ процесса роста зерен показывает, что его энергия активации Q_R , определенная по углу наклона зависимости $\ln(d^n - d_0^n) - T_m/T$, составляет $(6,0\text{—}8,3)k_B T_m$ ($\sim 90\text{—}125\text{ кДж/моль}$, см. фиг. 6). Точность определения энергии активации Q_R составляла $\pm 1k_B T_m$ (при определении энергии активации T_m — температура плавления, К; T — температура процесса, К; k_B — постоянная Больцмана). Рассчитанная энергия активации слабо зависит от числа циклов РКУП или температуры РКУП. В расчетах принято: величина коэффициента $n = 4$, что соответствует случаю миграции границ зерен с выделившимися на них частицами [44]; температура плавления стали $T_m = 1810\text{ К}$. Отметим, что энергия активации рекристаллизации оказывается на $20\text{—}30\%$ ниже, чем равновесная энергия активации зернограницной диффузии в аустените $Q_b \approx 10,6k_B T_m$ (159 кДж/моль [45]). По нашему мнению, это свидетельствует о том, что неравновесные границы зерен УМЗ стали содержат повышенную концентрацию дефектов: дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) и продуктов их делока-



Фиг. А1. Общий вид образцов стали 08X18N10T после одного цикла РКУП при разных температурах (указаны на образцах, °C)



Фиг. А2. Диффрактограммы образцов стали 08X18N10T после одного цикла РКУП при разных температурах: а — поперечное сечение заготовки; б — продольное сечение заготовки

лизации (скользящих компонент вектора Бюргерса делокализованных дислокаций) [42]. Повышенная плотность дефектов в границах зерен приводит к увеличению свободного объема границ зерен УМЗ материала и, как следствие, к уменьшению энергии активации зернограницной диффузии [42].

Выводы. 1. Методом равноканального углового прессования (РКУП) получены образцы ультрамелкозернистой (УМЗ) стали 08X18H10T с повышенными механическими свойствами: после четырех циклов РКУП при температуре 150 и 450 °С величина предела прочности стали составила 1100 и 1020 МПа соответственно. Основной вклад в повышение прочности стали при РКУП обусловлен увеличением плотности дислокаций и измельчением зеренной структуры до субмикроразмерного уровня. На кривых растяжения $\sigma(\varepsilon)$ образцов УМЗ стали при комнатной температуре присутствует стадия равномерного пластического течения. Изломы образцов имеют вязкий характер, разрушение образцов при испытаниях на растяжение начинается на частицах δ -феррита.

2. Методом рентгенофазового анализа (РФА) выявлено образование α' -мартенсита при РКУП. Установлено, что оно происходит в том числе и при повышенных температурах РКУП (400–450 °С).

3. Отжиг УМЗ стали при температурах выше 700 °С приводит к началу процессов рекристаллизации, который сопровождается уменьшением объемной доли мартенсита деформации и выделением наноразмерных частиц σ -фазы. Энергия активации процесса миграции границ зерен $((6,0-8,3)k_B T_m)$ оказывается на 20–30% ниже, чем энергия активации диффузии по границам зерен аустенита. Снижение энергии активации обусловлено присутствием на неравновесных границах зерен избыточной плотности дефектов.

Приложение А. Для подтверждения возможности образования α' -мартенсита при повышенных температурах интенсивной пластической деформации были изготовлены образцы стали 08X18H10T при разных температурах РКУП. Образцы подвергались одному циклу РКУП при температурах от 50 до 400 °С. Все остальные условия эксперимента были полностью идентичны условиям, описанным в разделе «Материалы и экспериментальные методики». Фотографии заготовок после РКУП приведены на фиг. А1.

Образцы для рентгеновских исследований вырезались вдоль и поперек оси заготовки.

Дифрактограммы на фиг. А2 получены при анализе образцов, изготовленных при разных температурах РКУП. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 40 до 100 град. На дифрактограммах всех образцов отчетливо видны пик (110) α' -мартенсита при угле дифракции $2\theta \approx 44,4-44,7$ град., а также пик (220) α' -мартенсита при угле дифракции $2\theta \approx 96,4-96,6$ град. Высота и полуширина на полувывсоте пиков α' -мартенсита практически не зависят от температуры РКУП. Отметим также, что высота и полуширина пиков α' -мартенсита для образцов, вырезанных вдоль и поперек оси заготовки, различаются, что свидетельствует о существенном влиянии текстуры образцов на результаты рентгеновских исследований. Пиков, соответствующих ε -мартенситу, не обнаружено.

Таким образом, можно сделать вывод о подтвержденном образовании α' -мартенсита при достаточно высоких температурах РКУП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сагарадзе, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных и ферритоперлитных сталей / В.В. Сагарадзе, Ю.И. Филиппов, М.Ф. Матвиенко [и др.]. — Екатеринбург : Изд. УрО РАН, 2004. 228 с.
2. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. — Екатеринбург : Изд. ИФМ им. М.Н. Михеева РАН, 2013. 720 с.
3. Järvenpää, A. Processing and properties of reversion-treated austenitic stainless steels / A. Järvenpää, M. Jaskari, A. Kisko, P. Karjalainen // *Metals*. 2020. V.10. Is.2. P.281.
4. Sohrabi, M.J. Deformation-induced martensite in austenitic stainless steels : A review / M.J. Sohrabi, M. Naghizadeh, H. Mirzadeh // *Arch. Civil Mech. Eng.* 2020. V.20. Is.3. P.124.
5. Lo, K.H. Recent developments in stainless steels / K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai // *Mater. Sci. Eng. R.* 2009. V.65. Is.4–6. P.39–104.
6. Panov, D.O. Excellent strength-toughness synergy in metastable austenitic stainless steel due to gradient structure formation / D.O. Panov, R.S. Chernichenko, S.V. Naumov, A.S. Perteev, N.D. Stepanov, S.V. Zhrebtsov, G.A. Salishchev // *Mater. Letters*. 2021. V.303. Art.130585.
7. Rybal'chenko, O.V. Strength of ultrafine-grained corrosion-resistance steels after severe plastic deformation / O.V. Rybal'chenko, S.V. Dobatkin, L.M. Kaputkina [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V.387–389. Is.1–2. P.244–248.
8. Добаткин, С.В. Формирование субмикроструктуры в аустенитной стали 08X18H10T при РКУ прессовании и нагреве / С.В. Добаткин, О.В. Рыбальченко, Г.И. Рааб // *Металлы*. 2006. №1. С.48–54.
9. Dobatkin, S.V. Structure formation, phase transforma-

- tions and properties in Cr-Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating / S.V. Dobatkin, O.V. Rybal'chenko, G.I. Raab // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V.463. Is.1—2. P.41—45.
10. *Добаткин, С.В.* Структура и усталостная прочность стали 08X18H10T после равноканального углового прессования и нагрева / С.В. Добаткин, В.Ф. Терентьев, В. Скродцки [и др.] // *Металлы*. 2012. №6. С.45—56.
 11. *Косицына, И.И.* Формирование высокопрочного и высокопластичного состояния в метастабильных аустенитных сталях методом равноканально-углового прессования / И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе, В.И. Копылов // *ФММ*. 1999. Т.88. №5. С.84—89.
 12. *Dobatkin, S.V.* Formation of fully austenitic ultrafine-grained high strength state in metastable Cr-Ni-Ti stainless steel by severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, O.V. Rybalchenko, N.A. Enikeev [et al.] // *Mater. Letters*. 2016. V.166. P.276—279.
 13. *Panov, D.* Mechanisms of the reverse martensite-to-austenite transformation in a metastable austenitic stainless steel / D. Panov, E. Kudryavtsev, R. Chernichenko, A. Smirnov, N. Stepanov, Y. Simonov, S. Zhrebtssov, G. Salishchev // *Metals*. 2021. V.11. Is.4. P.599.
 14. *Krawczynska, A.T.* Mechanical properties and corrosion resistance of ultrafine grained austenitic stainless steel processed by hydrostatic extrusion / A.T. Krawczynska, W. Chrominski, E. Ura-Binczyk, M. Kulczyk, M. Lewandowska // *Mater. Design*. 2017. V.136. P.34—44.
 15. *Tikhonova, M.* Microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steels after dynamic and post-dynamic recrystallization treatment / M. Tikhonova, R. Kaibyshev, A. Belyakov // *Advanc. Eng. Mater.* 2018. V.20. Is.7. Art.1700960.
 16. *Qu, S.* Tensile and compressive properties of AISI 304L stainless subjected to equal channel angular pressing / S. Qu, C.X. Huang, Y.L. Gao, G. Yang, S.D. Wu, Q.S. Zang, Z.F. Zhang // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V.475. Is.1—2. P.207—216.
 17. *Huang, C.X.* Mechanical behaviors of ultrafine-grained 301 austenitic stainless steel produced by Equal-Channel Angular Pressing / C.X. Huang, G. Yang, C. Wang, Z.F. Zhang, S.D. Wu // *Met. Mater. Trans. A*. 2011. V.42. Is.7. P.2061—2071.
 18. *Tirekar, S.* Towards engineering of mechanical properties through stabilization of austenite in ultrafine grained martensite-austenite dual phase steel processed by accumulative roll bonding / S. Tirekar, H.R. Jafarian, A.R. Eivani // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V.684. P.120—126.
 19. *Liu, M.* Achieving excellent mechanical properties in type 316 stainless steel by tailoring grain size in homogeneously recovered of recrystallized nanostructures / M. Liu, W. Gong, R. Zheng, J. Li, Z. Zhang, S. Gao, C. Ma, N. Tsuji // *Acta Materialia*. 2022. V.226. Art.117629.
 20. *Xiao, X.* Intergranular precipitation behavior and its influence on the stress relaxation cracking susceptibility of Super304H austenitic stainless steel weld metal during long-term aging / X. Xiao, D. Li, Y. Li, S. Lu // *Mater. Characterization*. 2021. V.178. Art.111309.
 21. *Yamashita, M.* The stress-relaxation behavior of type 304 stainless steel / M. Yamashita, Y. Wada // *Intern. J. Pressure Vessels and Piping*. 1990. V.42. Is.2. P.203—216.
 22. *Tendo, M.* Stress relaxation behavior at high-tension bolted connections of stainless-steel plates / M. Tendo, K. Yamada, Y. Shimura // *J. Eng. Mater. Technol.* 2001. V.123. Is.2. P.198—202.
 23. *Бордзыка, А.М.* Релаксация напряжений в металлах и сплавах / А.М. Бордзыка, Л.Б. Гецов. — М. : Наука, 1978. 256 с.
 24. *Povolo, F.* Stress relaxation in bending of type AISI304 stainless steel at 773 and 823 K / F. Povolo, R.J. Tinivella, J.F. Reggiardo, G.B. Botteri // *J. Mater. Sci.* 1992. V.27. P.1505—1513.
 25. *Сегал, В.М.* Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов [и др.] — Минск : Наука и техника, 1994. 232 с.
 26. *Segal, V.M.* Fundamentals and engineering of severe plastic deformation / V.M. Segal, I.J. Beyerlein, C.N. Tome, V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov. — N.Y. : Nova Science Publishers, 2010. 542 p.
 27. *Jeong, S.W.* Comparative study of hardening mechanisms during aging of a 304 stainless steel containing α' -martensite / S.W. Jeong, U.G. Kang, J.Y. Choi, W.J. Nam // *J. Mater. Eng. Performance*. 2012. V.21. Is.9. P.1937—1942.
 28. *Zergani, A.* Evolutions of mechanical properties of AISI 304L stainless steel under shear loading / A. Zergani, H. Mirzadeh, R. Mahmudi // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V.791. Art.139667.
 29. *Mola, J.* Dynamic strain aging mechanisms in a metastable austenitic stainless steel / J. Mola, G. Luan, Q. Huang, C. Ullrich, O. Volkova, Y. Estrin // *Acta Materialia*. 2021. V.212. Art.116888.
 30. *Du, C.* A 2.9 GPa strength nano-gradient and nanoprecipitated 304L-type austenitic stainless steel / C. Du, G. Liu, B. Sun, S. Xin, T. Shen // *Materials*. 2020. V.13. Is.23. P.5382.
 31. *Kisko, A.* The influence of grain size on the strain-induced martensite formation in tensile straining of an austenitic 15Cr-9Mn-Ni-Cu stainless steel / A. Kisko, R.D.K. Misra, J. Talonen, L.P. Karjalainen // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V.578. P.408—416.
 32. *Valiev, R.Z.* Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement / R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Progress in Mater. Sci.* 2006. V.51. Is.7. P.881—981.
 33. *Чувильдеев, В.Н.* Предел измельчения зерен при РКУ-деформации / В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов // *Металлы*. 2004. №1. С.22—35.
 34. *Чувильдеев, В.Н.* Предел диспергирования при РКУ-деформации. Влияние температуры / В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, И.М. Макаров, Ю.Г. Лопатин // *ДАН*. 2004. Т.396. №3. С.332—338.
 35. *Yamashita, A.* Improving the mechanical properties of magnesium and magnesium alloy through severe plastic deformation / A. Yamashita, Z. Horita, T.G. Langdon // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. V.300. Is.1—2. P.142—147.
 36. *Shaeri, M.H.* Effect of ECAP temperature on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys / M.H. Shaeri, M. Shaeri, M. Ebrahimi, M.T. Salehi, S.H. Seyyedein // *Progress in Natural Science : Materials International*. 2016. V.26. Is.2. P.182—191.

37. *Shen, Y.F.* Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel / Y.F. Shen, X.X. Li, X. Sun, Y.D. Wang, L. Zuo // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V.552. P.514—522.
38. *Talonen, J.* Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels / J. Talonen, H. Hänninen // *Acta Materialia*. 2007. V.55. Is.18. P.6108—6118.
39. *Rhouma, A.B.* Correlation between microstructure and intergranular corrosion behavior of low delta-ferrite content AISI 316L aged in the range 550—700 °C / A.B. Rhouma, T. Amadou, H. Sidhom, C. Braham // *J. Alloys Comp.* 2017. V.708. P.871—886.
40. *Tseng, C.C.* Fracture and the formation of sigma phase, $M_{23}C_6$, and austenite from delta-ferrite in an AISI 304L stainless steel / C.C. Tseng, Y. Shen, S.W. Thompson, M.C. Mataya, G. Krauss // *Met. Mater. Trans. A*. 1994. V.25. Is.6. P.1147—1158.
41. *Zhao, L.* δ -Ferrite transformation mechanism and its effect on mechanical properties of 316H weld metal / L. Zhao, S. Wei, D. Wu, D. Gao, S. Lu // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V.57. P.33—42.
42. *Чувильдеев, В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В.Н. Чувильдеев. — М. : Физматлит, 2004. 304 с.
43. *Разумов, И.К.* Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации / И.К. Разумов, А.Е. Ермаков, Ю.Н. Горностырев, Б.Б. Страумал // *Успехи физических наук*. 2020. Т.190. №8. С.785—810.
44. *Мартин, Дж.* Стабильность микроструктуры металлических систем / Дж. Мартин, Р. Доэрти. — М. : Атомиздат, 1978. 280 с.
45. *Фрост, Г.Дж.* Карты механизмов деформации / Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. — Челябинск : Металлургия, 1989. 328 с.

УДК 620.178.162.4:669.15-194.56

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ИЗНАШИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ВНС-53

@2023 г. Г.С. Севальнёв^{1*}, М.Э. Дружинина^{1*}, Н.М. Вознесенская^{1*}, Д.Н. Романенко^{1*},
И.И. Самойлова^{2*}, Р.У. Кадыров^{2*}

^{1*}НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, Москва

E-mail: sevalnevgs@gmail.com

^{2*}МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Поступила в редакцию 21 ноября 2022 г.

После доработки 28 апреля 2023 принята к публикации 12 мая 2023 г.

Исследованы триботехнические характеристики высокоазотистой аустенитной стали ВНС-53 в условиях сухого трения скольжения в контакте со сталью ШХ15-ШД. Отмечено, что в тонком приповерхностном слое наклеп происходит без реализации мартенситного превращения, в результате чего твердость увеличивается более чем на 90%. Установлено, что данная сталь обладает меньшим коэффициентом трения и имеет больший прирост твердости в зоне контакта поверхностей по сравнению со сталью 08X18H10T.

Ключевые слова: высокоазотистые стали; аустенитная сталь; наклеп; износостойкость; трение; сталь марки ВНС-53.

В современном машиностроении для изготовления подшипников скольжения в зависимости от назначения используются разные материалы, в том числе коррозионно-стойкие аустенитные стали типа 08X18H10T и 12X18H10T, обеспечивающие возможность работы в условиях коррозионно-агрессивных сред [1—4].

В сталях типа 12X18H10T в результате закалки с температур 1050—1150 °С формируется аустенитная структура, характеризующаяся сочетанием высоких показателей коррозионной стойкости и прочностных свойств на уровне: $\sigma_B = 550\text{—}650$ МПа, $\sigma_{0,2} = 225\text{—}315$ МПа, $\delta_5 = 46\text{—}74\%$ [5]. Однако в условиях интенсивного изнашивания такие стали, проявляя свои достоинства, показывают и недостатки. Аустенитные стали с метастабильным аустенитом обладают склонностью к деформационному упрочнению, причем данный эффект реализуется не только путем поверхностного наклепа, но и в результате фазового превращения. Исследования, проведенные на коррозионно-стойкой стали AISI 304, показали, что во время испытания на изнашивание вследствие холодной дефор-

мации метастабильная аустенитная фаза частично трансформируется в мартенсит, т.е. реализуется трип-эффект, в результате чего происходит упрочнение поверхностного слоя в зоне контакта. С увеличением нагружения (пластическая деформация) степень превращения аустенита в мартенсит возрастает. С образованием мартенсита деформации повышается твердость поверхности и, как следствие, износостойкость изделия, однако увеличение содержания мартенсита приводит к снижению коррозионной стойкости стали, в частности снижается стойкость к питтинговой коррозии [6—12].

При рассмотрении положительного влияния на уровень физико-механических свойств сталей разных систем легирования интерес представляет введение высоких концентраций азота. Анализ научно-технической литературы показывает, что легирование стали азотом приводит к повышению ее механических свойств, стойкости к коррозии в разных агрессивных средах [13—15]. Такие стали широко используются при изготовлении подшипников качения и скольжения [16]. Легирование коррозионно-стойких ста-

лей аустенитного класса азотом позволяет обеспечить стабильную аустенитную структуру, высокий уровень механических характеристик и стойкость к питтинговой коррозии. Известно о значительном повышении износостойкости сталей ряда структурных классов в результате легирования азотом [17—19]. В частности, в сталях мартенситного класса азот не только повышает устойчивость аустенита, но и способствует твердорастворному упрочнению мартенсита и остаточного аустенита, формированию нитридов и карбонитридов, что увеличивает износостойкость материала.

В составе стали ВНС-53 (08X21Г11АН6) нет таких дорогостоящих элементов, как титан, кобальт и никель, но содержится около 0,5—0,6 мас. % азота, что гарантирует высокую стабильность аустенитной матрицы [13—15]. Формирование такой системы легирования обеспечивает повышение предела прочности до $\sigma_b = 800—900$ МПа и увеличение коррозионной стойкости в коррозионно-агрессивных средах по сравнению с серийно используемыми аустенитными сталями типа 08X18Н10Т и 12X18Н10Т.

Поскольку азот как легирующий элемент сталей разных классов позволяет обеспечить достаточно низкий стабильный коэффициент трения и более высокую износостойкость, поставленная в данной работе задача исследования фрикционного взаимодействия высокоазотистой аустенитной стали ВНС-53 в условиях сухого трения скольжения является актуальной.

Материалы и методика эксперимента. Объектами исследования в данной работе служили образцы высокоазотистой (0,5—0,6 мас. % N) коррозионно-стойкой стали ВНС-53 (08X21Г11АН6), полученные из прутков диаметром 20 мм, подвергнутых радиально-сдвиговой деформации на стане поперечно-винтовой прокатки. В качестве образца сравнения для исследования были использованы прутки из коррозионно-стойкой аустенитной стали 08X18Н10Т, которые находились в состоянии поставки (после закалки).

Перед исследованиями образцы подвергали закалке с температуры 1100 °С, что является классической обработкой для аустенитных сталей подобной системы легирования [5, 6]. Исследования микроструктуры после термической обработки проводили с использованием металлографического опти-

ческого микроскопа Olympus GX51. Для выявления микроструктуры шлифы травили электролитически с использованием раствора щавелевой кислоты.

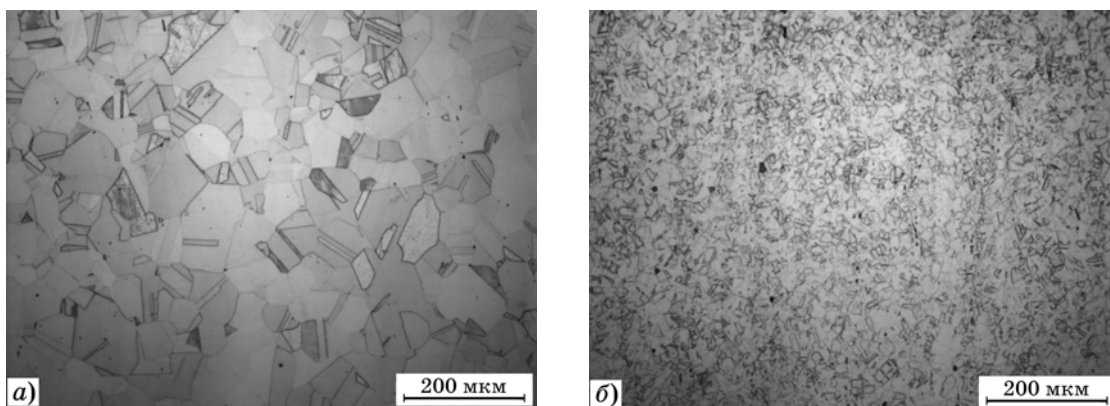
Испытания на изнашивание проводили на трибометре Nanovea T-50 в условиях сухого трения скольжения по схеме стержень—диск. Шарик из подшипниковой стали ШХ15-ШД диаметром 6 мм и твердостью 940 HV был использован в качестве контртела. Нагрузка на шарик составляла 10 Н, линейная скорость скольжения образца относительно контртела была равна 0,16 м/с, путь трения $l = 1000$ м. Измерение твердости образцов до и после испытания на изнашивание проводили на твердомере Durascan-20 при нагрузке 2 Н (200 гс).

Рентгеновскую съемку для определения фазового состава выполняли на дифрактометре Empyrean с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения модульной конструкции в CuK_α -излучении. Дифрактограммы расшифровывали с применением встроенного программного обеспечения. Съемку проводили в интервале углов 40—55°, в котором возникает наибольшая интенсивность по пикам α - и γ -фаз.

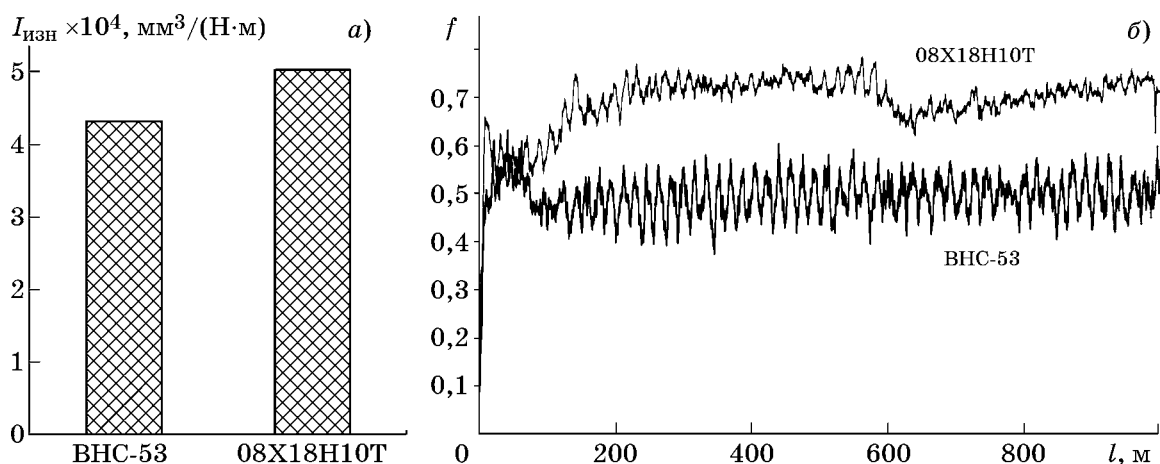
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Анализ микроструктуры (фиг. 1, а) показал, что в результате закалки стали ВНС-53 (08X21Г11АН6) формируется аустенитная структура с уровнем твердости 295 $HV_{0,2}$. Сталь 08X18Н10Т обладает аналогичными характеристиками, однако имеет более мелкодисперсную структуру аустенита (фиг. 1, б). Средняя площадь зерна в образцах стали ВНС-53 после термической обработки составляет 176 мкм^2 , а в образцах стали 08X18Н10Т — 1,15 мкм^2 .

По результатам испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения в паре трения со сталью ШХ15-ШД интенсивность изнашивания стали ВНС-53 на 15% меньше по сравнению со сталью 08X18Н10Т (фиг. 2, а). Кинетика изменения коэффициента сухого трения скольжения позволила установить, что у азотистой стали ВНС-53 среднее значение коэффициента трения $f = 0,5$ с достаточно стабильной амплитудой колебаний, в то время как у стали



Фиг. 1. Микроструктуры сталей ВНС-53 (а) и 08X18H10T (б) после термической обработки



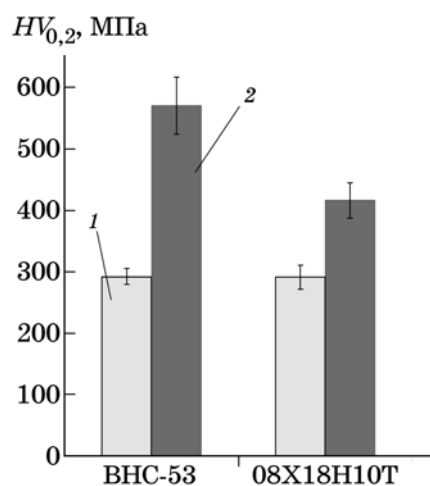
Фиг. 2. Интенсивность $I_{\text{изн}}$ изнашивания (а) и кинетика изменения коэффициента f сухого трения скольжения (б) образцов сталей ВНС-53 и 08X18H10T (l — путь трения)

08X18H10T среднее значение коэффициента трения $f = 0,7$ (фиг. 2, б). Анализ диаграммы на фиг. 2, б также показал, что приработка пары трения ВНС-53/ШХ15-ШД наступила через 100 м пути трения l , в то время как для пары трения 08X18H10T/ШХ15-ШД этот показатель в 6 раз выше (приработка через 600 м пути трения).

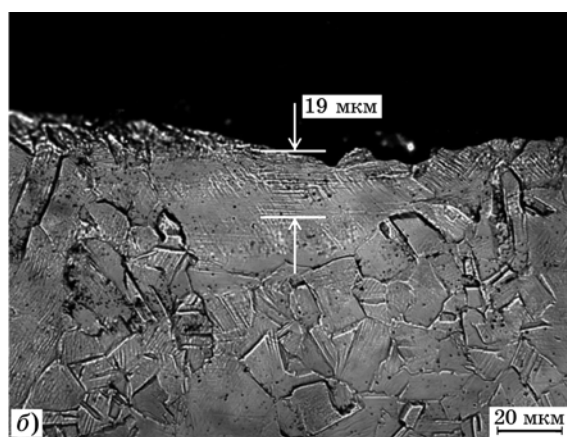
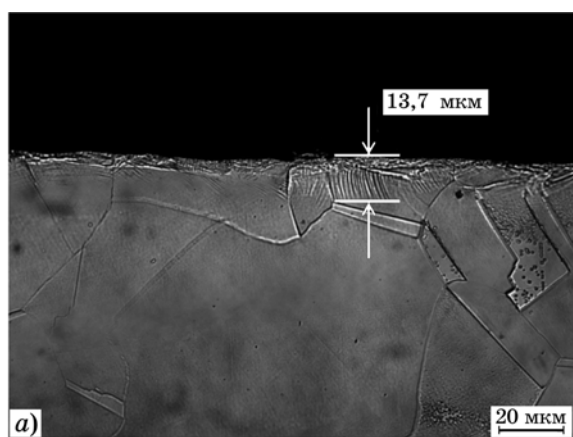
Известно [8], что стали с метастабильным аустенитом в процессе контактного взаимодействия склонны к проявлению трип-эффекта, в результате чего в области, соответствующей дорожке скольжения, образуется мартенсит с более высокими значениями твердости, чем в основном металле. Исследования показали, что система легирования стали ВНС-53 обеспечивает высокую стабильность аустенитной структуры, в том числе и в процессе высоких контактных нагрузок.

Результаты измерений твердости в области дорожек скольжения на образцах после испытаний показали, что для стали ВНС-53 твердость увеличилась на 96%, в то время как для стали 08X18H10T — на 43%

(фиг. 3). По результатам металлографического анализа металла в зоне контакта в обеих сталях в этой зоне формируется поверхностный слой, отличающийся по структуре от сердцевины (фиг. 4). Однако в образцах



Фиг. 3. Микротвердость в области сердцевины (1) и дорожки скольжения (2) после испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения образцов сталей ВНС-53 и 08X18H10T



Фиг. 4. Микроструктуры в зоне контакта образцов сталей ВНС-53 (а) и 08X18N10T (б) после испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения в парах трения с контртелом из стали ШХ15-ШД

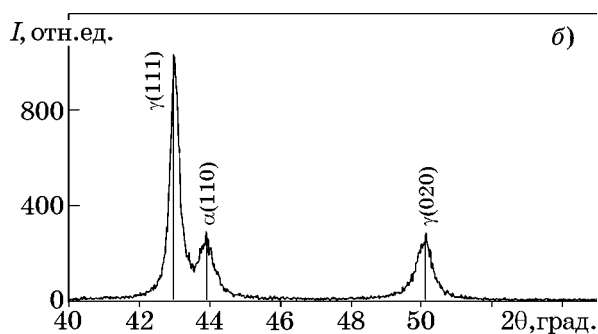
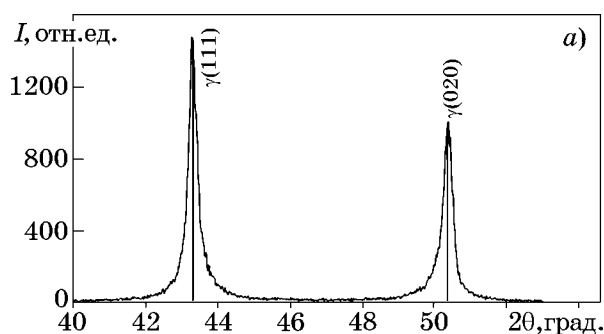
азотистой аустенитной стали слой имел толщину 13,7 мкм (фиг. 4, а), а в образцах аустенитной стали 08X18N10T — 19 мкм. Кроме того, на дорожке скольжения на образцах стали 08X18N10T наблюдается выкрашивание, в то время как на образцах стали ВНС-53 данный эффект отсутствует. Образование слоя большей толщины на образцах стали 08X18N10T объясняется низким содержанием элементов внедрения в ее составе и, как результат, снижением сопротивления холодной пластической деформации.

Для точного определения природы сформированного слоя проведен рентгеноструктурный микроанализ металла в области дорожек скольжения. По полученным дифрактограммам установлено, что сталь ВНС-53 за счет системы легирования и достаточно высокой стабильности аустенитной структуры не склонна к протеканию мартенситного превращения (фиг. 5, а), а высокая степень упрочнения поверхности в результате контактного взаимодействия — результат интенсивной пластической деформации поверхностных слоев и суммарного содержания элемен-

тов внедрения углерода и азота (~0,6 мас.%) в химическом составе стали.

Модифицированный слой, сформированный на стали 08X18N10T, включает пик мартенситной фазы $\alpha(110)$, что подтверждает протекание мартенситного превращения при контактном взаимодействии (фиг. 5, б).

Результаты проведенных исследований подтверждаются данными работ [21, 22], в которых рассматриваются испытания на изнашивание азотсодержащих сталей аустенитного класса 04X20N6Г11М2А0.4БФ-Ш и 03X20N14Г6М2А0.3БФ по режимам адгезионного и абразивного изнашивания. При фрикционном взаимодействии в условиях сухого трения скольжения реализуется преимущественно ротационный механизм пластической деформации, который характеризуется значительными (на десятки градусов) относительными разворотами структурных элементов, сформированных в материале в процессе скольжения и двойникования [21]. Реализация такого механизма при испытании на изнашивание в условиях сухого трения скольжения обеспечивает более высокую



Фиг. 5. Дифрактограммы в области дорожки скольжения на образцах сталей ВНС-53 (а) и 08X18N10T (б) после испытания на изнашивание в условиях сухого трения скольжения

износостойкость за счет поверхностно-пластического деформирования, повышения плотности дислокаций до уровня $(2-4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и повышения твердости в зоне трибоконтакта до 600—750 *HV* (более чем в 2—3 раза по сравнению с закаленным состоянием). Также важную роль в формировании уровня износостойкости играет содержание азота в твердом растворе, обеспечивающего интенсивное упрочнение поверхности в процессе пластической деформации.

Стоит также отметить работу [23], в которой исследуется износостойкость в условиях абразивного изнашивания азотистых сталей мартенситного (0X18A4 и 0X18A7) и аустенитного (0X18A12, 0X21A13 и 0X24A12) классов. Показано, что по сравнению со сталью 110Г13, претерпевающей трип-эффект в процессе фрикционного взаимодействия, мартенситно-аустенитная 0X18A7 и аустенитная 0X24A12 стали после термической обработки обладают более высокой износостойкостью при абразивном изнашивании (в 1,6—1,7 раз). Повышение износостойкости в данном случае обеспечивается высокой концентрацией элемента внедрения — азота, а также механизмами дисперсионного твердения и дестабилизации аустенита, приводящими к развитию превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ в процессе испытания. Для сталей аустенитного класса 0X18A12, 0X21A13, 0X24A12 особенности изменения износостойкости тесно связаны как с исходным уровнем твердости перед испытанием, определяемым той или иной стадией распада аустенита в процессе старения, так и с вероятностью того, что в данном структурном состоянии возможно фрикционное упрочнение за счет действия абразивных частиц на рабочую поверхность [23].

Выводы. 1. По результатам исследований микроструктуры после закалки установлено, что в образцах стали ВНС-53 (08X21Г11АН6) формируется полностью аустенитная структура со значением твердости 295 *HV*_{0,2}. Результаты испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения позволили выявить, что высокоазотистая сталь ВНС-53 обладает меньшими значениями среднего коэффициента трения и интенсивности изнашивания, а также ускоренной приработкой в отличие от стали 08X18Н10Т.

2. В зоне контактного взаимодействия пары трения ВНС-53/ШХ15-ШД происходит

прирост твердости стали ВНС-53 более чем на 90%. При этом мартенсит в поверхностном слое не образуется. Указанный прирост обусловлен интенсивным деформационным упрочнением поверхностных слоев твердорастворным упрочнением стали ВНС-53 элементами внедрения — углеродом и азотом ($\% \text{C} + \% \text{N} \approx 0,6$).

3. Результаты фазового состава, полученные с применением метода рентгенофазового микроанализа, позволили установить, что в процессе контактного взаимодействия при испытании на изнашивание в условиях сухого трения скольжения стабильная аустенитная структура стали ВНС-53 не претерпевает мартенситного превращения, в отличие от стали 08X18Н10Т, испытанной при тех же условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионно-стойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) / Е.Н. Каблов, М.М. Бакрадзе, В.И. Громов, Н.М. Вознесенская, Н.А. Якушева // *Авиац. матер. и технол.* 2020. №1. С.3—11. DOI : 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
2. Якушева, Н.А. Высокопрочные конструкционные стали для деталей шасси перспективных изделий авиационной техники / Н.А. Якушева // *Авиац. матер. и технол.* 2020. №2. С.3—9. DOI : 10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9.
3. Конструкционные материалы : справочник / под ред. Б.Н. Арзамасова. — М. : Машиностроение, 1990. 688 с.
4. Материалы в машиностроении. Выбор и применение : справочник : в 5 т. / под ред. И.В. Кудрявцева. — М. : Машиностроение, 1967. Т.2. 496 с. ; Т.3. 446 с.
5. Сталь марки 12X18Н10Т // Центральный металлургический портал: [сайт]. URL: https://metallicheskiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T (дата обращения: 07.07.2022).
6. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. — М. : Металлургия, 1967. 800 с.
7. Sevalnev, G.S. Improvement of austenitic steel tribological properties by deformational cutting / G.S. Sevalnev, D.V. Tsukanov, N.N. Zubkov [et al.] // *Metallurgist*. 2021. V.65. №1—2. P.169—176.
8. Севальнёв, Г.С. Исследование триботехнических характеристик коррозионно-стойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения / Г.С. Севальнёв, Т.Г. Севальнёва, А.Г. Колмаков [и др.] // *Тр. ВИАМ [электрон. науч.-технич. журн.]* 2021. №10. Ст.1. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.11.2022). DOI : 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
9. Zandrahimi, M. The formation of martensite during wear of AISI 304 stainless steel / M. Zandrahimi, M.R. Bateni, A. Poladi, J.A. Szpunar // *Wear*. 2007. №263. P.674—678.
10. Li, Z.X. Deformation-induced martensite in 304

- stainless steel during cavitation erosion : Effect on passive film stability and the interaction between cavitation erosion and corrosion / Li Z.X., Zhang L.M., Udoh I.I. [et al.] // *Tribology Intern.* 2022. V.167. Art.107422.
11. *Ozgowicz, W.* Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of X5CrNi18-8 stainless steel / W. Ozgowicz, A. Kurc, M. Keiuk // *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2010. №43/1. P.42—53.
 12. *Парменова, О.Н.* Влияние холодной деформации на коррозионную стойкость аустенитных сталей в морской воде / О.Н. Парменова // *Уральская школа молодых металлургов : сб. матер. и докл. XIX Междунар. науч.-техн. Уральской школы-семинара металлургов — молодых ученых. — Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та.* 2018. С.332—333.
 13. *Кушнерева, Д.С.* Исследование свойств новых высокопрочных нержавеющей сталей / Д.С. Кушнерева, Г.В. Сапожников // *Хим. физика и мезоскопия.* 2019. Т.21. №1. С.39—44.
 14. *Рашев, Ц.В.* Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением / Ц.В. Рашев. — София : Изд-во «Проф. Марин Дринов», 1995. 272 с.
 15. *Lee, T.H.* Deformation twinning in high-nitrogen austenitic stainless steel / Lee T.H., Oh C.S., Kim S.J., Takaki S. // *Acta Materialia.* 2007. V.55. №11. P.3649—3662.
 16. *Qiao, Y.* Effect of solution treatment on cavitation erosion behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel / Qiao Y., Chen J., Zhou H. [et al.] // *Wear.* 2019. V.424. P.70—77.
 17. *Qiao, Y.X.* Friction and wear behaviors of a high nitrogen austenitic stainless steel Fe-19Cr-15Mn-0,66 N / Qiao Y.X., Sheng S.L., Zhang L.M. [et al.] // *J. Mining Metallurgy. Section B : Metallurgy.* 2021. V.57. №2. P.285—293.
 18. *Blinov, V.M.* Tensile fracture of austenitic corrosion-resistant steels with an overequilibrium nitrogen content and various vanadium contents / V.M. Blinov, E.I. Lukin, E.V. Blinov [et al.] // *Russian Metallurgy (Metally).* 2021. Is.10. P.1265—1269. DOI : 10.1134/S0036029521100062
 19. *Свяжин, А.Г.* Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2019. №62(3). С.173—187. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-173-187>.
 20. *Коробова, Е.Н.* Стали для изготовления подшипников качения специального назначения (обзор) / Е.Н. Коробова, Г.С. Севальнев, В.И. Громов, А.В. Леонов // *Тр. ВИАМ (электрон. науч.-технич. журн.).* 2021. №11. Ст.1. URL : <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11.
 21. *Коршунов, Л.Г.* Структура и трибологические свойства азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей / Л.Г. Коршунов, В.В. Сагарадзе, Н.Л. Черненко [и др.] // *Вопр. материаловедения.* 2012. №3. С.136—145.
 22. *Korshunov, L.G.* Effect of alloying and heat treatment on the structure and tribological properties of nitrogen-bearing stainless austenitic steels under abrasive and adhesive wear / L.G. Korshunov, Y.N. Goikhenberg, N.K. Chernenko // *Metal Sci. Heat Treat.* 2007. V.49. №5. P.217—226.
 23. *Банных, О.А.* О взаимосвязи износостойкости с фазовым составом и механическими свойствами новых высокоазотистых железохромистых сплавов / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина [и др.] // *Металлы.* 2000. №2. С.57.

УДК 621.762:669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОМ¹

©2023 г. А.С. Устюхин^{1*}, В.А. Зеленский^{1*}, И.М. Миляев^{1*}, М.И. Алымов^{1*,2*},
Д.Ю. Ковалев^{2*}, В.С. Шустов^{1*}

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

E-mail: fcbneo@yandex.ru

^{2*}Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова (ИСМАН) РАН, Черноголовка, МО

Поступила в редакцию 9 марта 2023 г.

После доработки 20 апреля 2023 г. принята к публикации 28 апреля 2023 г.

Получены магнитотвердые сплавы Fe-30Cr-20Co (мас. %), легированные вольфрамом в количестве до 3 мас. % методом порошковой металлургии. Исследование магнитных свойств показало, что добавки вольфрама повышают значения коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$, но при этом снижают остаточную индукцию B_r . Указанный эффект усиливается с увеличением содержания вольфрама в материале. Максимальные значения H_c (55,8 кА/м) и $(BH)_{\max}$ (17,2 кДж/м³) наблюдаются у сплава, легированного 3 мас. % W. При этом исследованные в работе сплавы оказались чувствительными к условиям термической обработки. По данным рентгенофазового анализа в сплавах после полного цикла обработки присутствует заметная доля немагнитной γ -фазы, однако магнитные свойства при этом соответствуют уровню литых аналогов. В ходе испытаний на сжатие все образцы сплавов, легированных вольфрамом, разрушились до достижения степени деформации 20%, в то время как нелегированный сплав Fe-30Cr-20Co (мас. %) при этих условиях деформировался без разрушений. Таким образом, добавки вольфрама снижают пластичность материала.

Ключевые слова: порошковая металлургия; магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co; термическая обработка; магнитные гистерезисные свойства; механические свойства.

Сплавы системы Fe-Cr-Co применяются в машиностроении, приборостроении, электронике и других областях техники. Они обладают уникальным для магнитотвердых материалов сочетанием прочностных характеристик, пластичности, коррозионной стойкости, обрабатываемости давлением с хорошим уровнем магнитных гистерезисных свойств и их высокой температурной стабильности [1—3].

Структура, определяющая магнитные свойства сплавов системы Fe-Cr-Co, формируется в процессе специальной термической обработки. Данный процесс включает изотермическую выдержку при температуре порядка 620—670 °С (зависит от химического со-

става сплава), последующее медленное охлаждение до 450—500 °С или серию изотермических выдержек в том же диапазоне с последовательным снижением температуры. В результате термической обработки из структуры однородного высокотемпературного α -твердого раствора, который образуется путем предварительной закалки, по механизму спинодального распада формируется метастабильная наноструктура с концентрационной неоднородностью. Такая структура состоит из сильномагнитной α_1 -фазы и слабомагнитной α_2 -фазы, обогащенных соответственно кобальтом и хромом [1, 4—6]. В зависимости от состава сплава и в первую очередь от концентрации кобальта оптимальная длительность термической обработки сплавов может быть существенно разной [7]. Длительные выдержки могут приводить к появлению в

¹Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ РАН № 075-01176-23-00 и ИСМАН РАН № 122032900050-6.

структуре равновесной немагнитной σ -фазы, которая ухудшает магнитные свойства.

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co часто легируют, используя разные добавки (Mo, Ti, Si, и др.) [8—10]. Практически все легирующие добавки в сплавах системы Fe-Cr-Co вводятся для расширения области существования α -твердого раствора и подавления формирования немагнитных фаз [11]. Вольфрам также является α -стабилизирующим элементом, но его в основном, как и молибден, используют с целью повышения коэрцитивной силы сплавов. При спинодальном распаде вольфрам (как и молибден) преимущественно концентрируется в α_2 -фазе [12]. Поскольку вольфрам, имеющий большой атомный радиус, в основном находится в α_2 -фазе, при его введении в сплав разница параметров элементарных ячеек α_1 - и α_2 -фаз возрастает и усиливается рост частиц α_1 -фазы вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Как результат, коэрцитивная сила сплавов системы Fe-Cr-Co возрастает.

Исследованию эффектов легирования разными добавками в сплавы системы Fe-Cr-Co посвящено множество работ. Однако далеко не всегда в этих работах при использовании новых составов и методов получения приводится сравнение характеристик легированных и нелегированных образцов. Поэтому актуальность исследования эффективности применения легирующих элементов сохраняется. Настоящая работа посвящена изучению характеристик сплавов на основе состава Fe-30Cr-20Co (мас.%) при введении в систему вольфрама в количестве 1, 2 и 3 мас.% (сплавы W1, W2 и W3 соответственно). Для контроля изменений характеристик получали также образцы нелегированного сплава Fe-30Cr-20Co (далее X30K20) и обрабатывали их по аналогичным режимам. Для получения образцов использовалась классическая технология порошковой металлургии, исследовалось влияние добавок вольфрама на магнитные и механические свойства изотропно-магнитотвердого сплава X30K20.

Материалы и методики экспериментов. Сплавы системы Fe-Cr-Co получали методом порошковой металлургии из элементных порошков железа (карбонильное железо ВС), хрома ПХС-1, кобальта ПК-1 и вольфрама ПВН. Порошки смешивали в течение 300 мин в турбулентном смесителе С2.0 в стеклянной емкости объемом 200 мл с добавлением

200 г стальных шаров диаметром 3 мм на 100 г шихты. Далее проводили одноосное одностороннее прессование шихт на ручном прессе KNUTH HP15 в стальной разъемной цилиндрической матрице (диаметр 13,6 мм) при давлении 600 МПа. Полученные цилиндрические прессовки массой 20 г и высотой ~20 мм спекали в шахтной вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25И1 в вакууме 10^{-2} — 10^{-3} Па в течение 2,5 ч при температуре спекания 1400 °С. Для предотвращения частичного испарения хрома с поверхности каждую прессовку сверху накрывали керамическим тиглем высотой 25—30 мм. Масса образцов после спекания составила 19,8—19,85 г, суммарные потери массы не превышали 1%. Спеченные образцы затем закаливали с температуры 1300 °С в воде. Термическую обработку (ТО) проводили в трубчатой печи, внешнее магнитное поле при этом не прикладывалось.

Для сплавов W1, W2 и W3 режим ТО включал три стадии: 1) изотермическая выдержка при температуре t_1 в диапазоне 635—650 °С в течение 40 мин; 2) охлаждение на 60 °С со скоростью $v_1 = 20$ °С/ч до 575—590 °С в зависимости от t_1 ; 3) охлаждение до 500 °С со скоростью $v_2 = 8$ °С/ч и последующее охлаждение до комнатной температуры.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезис-графе Permagraph L. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматическом медном излучении. Исследования микроструктуры и энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 с приставкой энергодисперсионного микроанализатора X-Act Oxford Instruments. Для механических испытаний на сжатие использована установка Instron 3382. Размеры цилиндрических образцов для испытаний: диаметр 7, высота 15 мм.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Измерение плотности. Результаты измерения плотности образцов сплавов системы Fe-Cr-Co после спекания представлены в табл. 1. Теоретическую плотность $\rho_{\text{теор}}$ определяли по принципу аддитивности.

Спекаемость сплавов системы Fe-Cr-Co с повышением содержанием кобальта, как

Таблица 1

Результаты измерения плотности ρ образцов сплавов категории X30K20 после спекания, теоретическая плотность $\rho_{\text{теор}}$ и расчетные значения относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$

Сплав	ρ	$\rho_{\text{теор}}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
	г/см^3		
X30K20	7,65—7,69	7,87	97,2—97,8
W1	7,66—7,72	7,99	95,9—96,7
W2	7,74—7,84	8,1	95,5—96,8
W3	7,76—7,93	8,21	94,5—96,5

правило, ухудшается. Результаты для нелегированного сплава X30K20 в целом это подтверждают (см. табл. 1): показатели относительной плотности для сплавов с меньшим содержанием кобальта при аналогичных условиях спекания ($t = 1350\text{—}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) обычно превышают 98%, а в данной работе значения $\rho_{\text{отн}}$ находятся в интервале 97—98%. Добавки вольфрама, в свою очередь, привели к небольшому снижению показателей относительной плотности до 94,5—97%, при этом с увеличением концентрации вольфрама разброс значений плотности экспериментальных образцов также становится больше. Впрочем, необходимо отметить, что плотность вольфрама значительно превышает плотность всех остальных элементов, поэтому при расчете

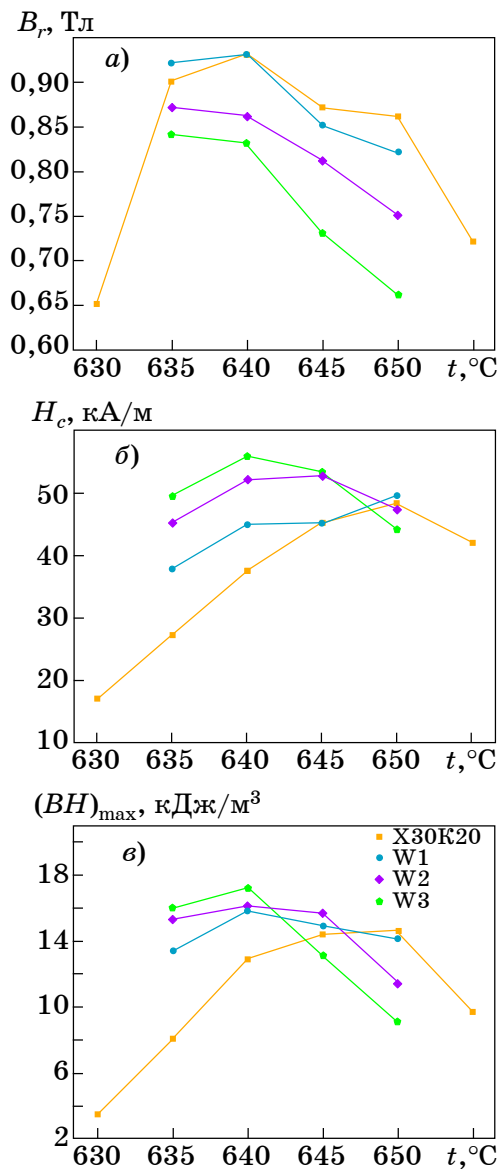
Таблица 2

Результаты измерения магнитных свойств сплавов W1, W2 и W3 при разных температурах обработки t_1

Сплав	$t_1, ^{\circ}\text{C}$	$B_r, \text{Тл}$	$H_c, \text{кА/м}$	$(BH)_{\text{max}}, \text{кДж/м}^3$
W1	635	0,92	37,7	13,4
	640	0,93	44,8	15,8
	645	0,85	45,1	14,9
	650	0,82	49,5	14,1
W2	635	0,87	45,1	15,3
	640	0,86	52,0	16,1
	645	0,81	52,6	15,7
	650	0,75	47,2	11,4
W3	635	0,84	49,4	16,0
	640	0,83	55,8	17,2
	645	0,73	53,3	13,1
	650	0,66	44,1	9,1

$\rho_{\text{теор}}$ по принципу аддитивности даже небольшие добавки вольфрама заметно повышают значения данного показателя.

Магнитные свойства. Результаты измерения магнитных свойств сплавов категории X30K20, легированных вольфрамом, представлены в табл. 2. Сравнительная характеристика таких параметров исследуемых сплавов, как B_r , H_c и $(BH)_{\text{max}}$, приведена на фиг. 1 в сопоставлении с теми же магнитными характеристиками сплава X30K20 без легирующих добавок в интервале температур $t_1 = 630\text{—}655\text{ }^{\circ}\text{C}$. При крайних значениях температур t_1 в указанном интервале (630 и 655 $^{\circ}\text{C}$ соответственно) наблюдаются сниженные показатели магнитных свойств. Соглас-



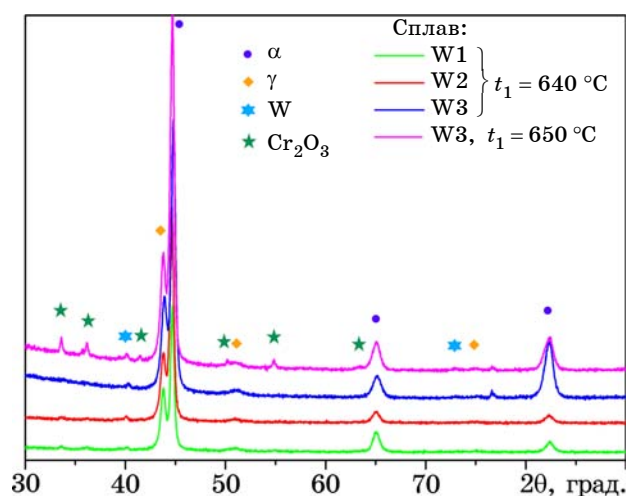
Фиг. 1. Зависимости B_r (а), H_c (б) и $(BH)_{\text{max}}$ (в) для изотропных сплавов категории X30K20 от температуры t_1

но полученным результатам (см. табл. 2 и фиг. 1) сплавы, легированные вольфрамом, обладают более высоким уровнем магнитных свойств по сравнению с тройным сплавом X30K20. Увеличение доли вольфрама в материале приводит к повышению коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$, но при этом снижается остаточная индукция B_r . Максимальные значения H_c (55,8 кА/м) и $(BH)_{\max}$ (17,2 кДж/м³) наблюдаются у сплава W3 при температуре $t_1 = 640$ °С. Однако при $t_1 = 650$ °С у данного сплава W3 наибольшие потери магнитных свойств, он имеет даже самый низкий показатель H_c относительно других сплавов при тех же условиях ТО. Характер зависимости остаточной индукции B_r всех исследуемых сплавов с добавками вольфрама от температуры t_1 монотонно убывающий, в то время как зависимости H_c и $(BH)_{\max}$ от t_1 имеют преимущественно экстремальный характер с максимумом в районе температур $t_1 = 640\text{—}645$ °С. Среди образцов с добавками вольфрама наилучшими показателями остаточной индукции B_r обладает сплав W1 во всем интервале температур t_1 . По уровню B_r этот сплав имеет сопоставимые значения со сплавом X30K20, но с повышением t_1 до 645—650 °С начинает ему уступать (фиг. 1, а). Полученные зависимости магнитных свойств указывают на то, что исследуемые сплавы очень чувствительны к условиям ТО, а изменение температуры t_1 на 5—10 °С приводит к заметным перепадам значений.

Из анализа результатов следует, что магнитные свойства исследованных в работе изотропных порошковых сплавов категории X30K20 с добавками вольфрама находятся на высоком уровне, сопоставимом с характеристиками аналогов, получаемых по литейной технологии. Например, магнитные свойства изотропного высококобальтового сплава 30X23K (ГОСТ 24897—81): $B_r = 0,75$ Тл, $H_c = 50$ кА/м и $(BH)_{\max} = 12$ кДж/м³. Стоит отметить, что для изотропных сплавов Fe-Cr-Co содержание кобальта является критически важным для магнитных свойств. Если сплавы с высоким содержанием кобальта по уровню коэрцитивной силы могут конкурировать даже с анизотропными аналогами, то средне- и низкокобальтовые изотропные сплавы имеют показатели в несколько раз более низкие по сравнению с анизотропны-

ми. Поэтому разница в 3% Со между сплавами X30K23 и X30K20 в случае обработки без внешнего магнитного поля может быть довольно серьезной для магнитных свойств и ее не всегда можно компенсировать подбором легирующих добавок или оптимального режима ТО.

Рентгенофазовый анализ сплавов, легированных вольфрамом. На фиг. 2 представлены рентгенограммы образцов сплавов W1, W2 и W3 после ТО при температуре $t_1 = 640$ °С. Для сравнения приведена дифрактограмма образца сплава W3 с пониженными магнитными свойствами после ТО при температуре $t_1 = 650$ °С.



Фиг. 2. Дифрактограммы образцов порошковых сплавов W1, W2 и W3 после полного цикла ТО

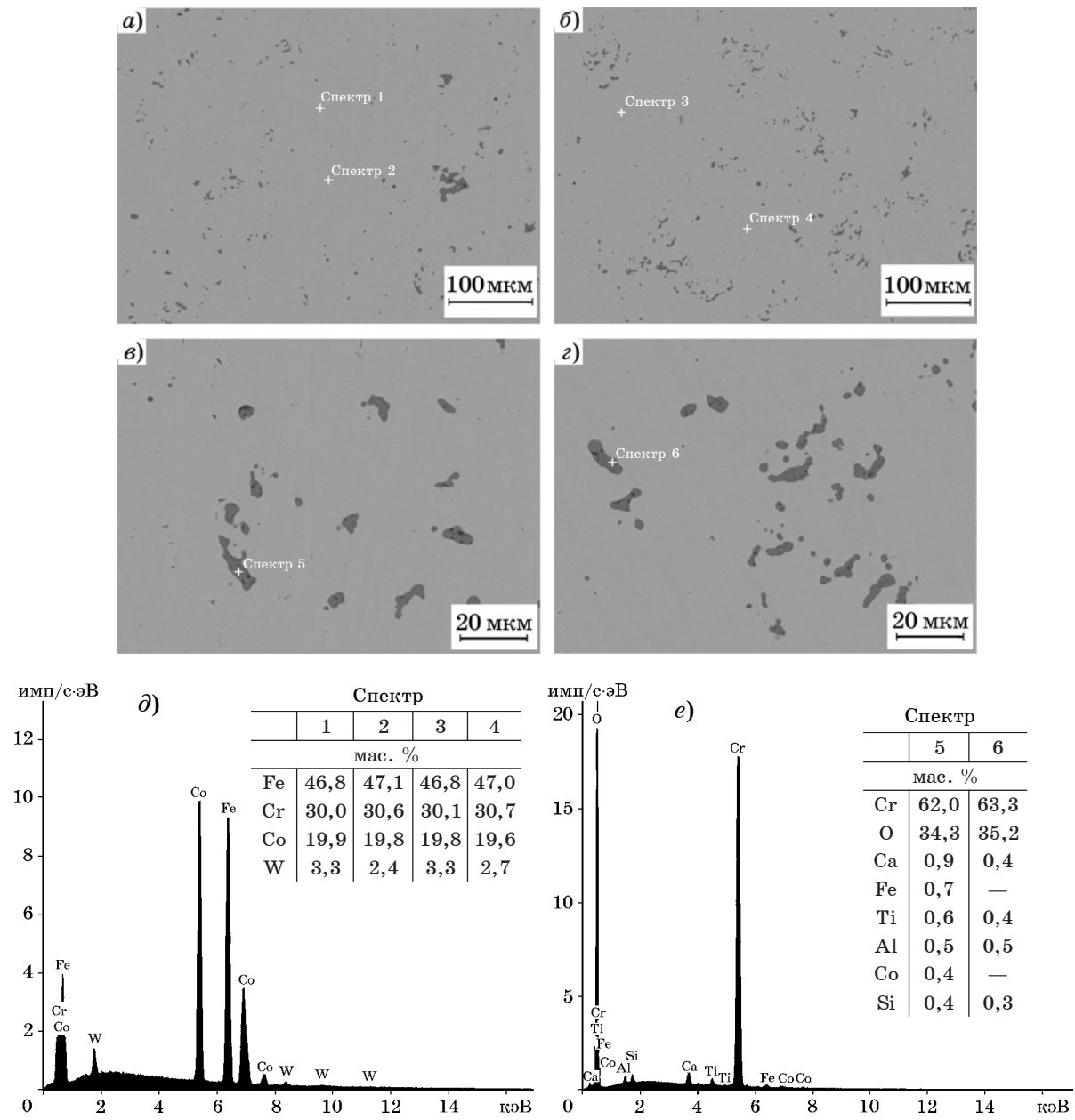
Согласно приведенным на фиг. 2 дифрактограммам сплавы представляют собой преимущественно твердый раствор с ОЦК структурой с параметром элементарной ячейки 2,8664 Å. Во всех сплавах наблюдается присутствие заметной доли фазы на основе железа с ГЦК структурой (γ -фаза, параметр элементарной ячейки 3,5790 Å). В области $2\theta = 40,25$ град. наблюдается слабый рефлекс (110) вольфрама, что может указывать на его неполное растворение в материале при спекании. Атомный фактор рассеяния вольфрама существенно больше, чем у других элементов, входящих в сплав. Поэтому предел обнаружения вольфрама в зависимости от условий регистрации может достигать 0,01%. Также на нескольких дифрактограммах можно наблюдать рефлексы, характерные для оксидных соединений со структурой гематита типа Me_2O_3 . В случае сплавов

Fe-Cr-Co подобные соединения являются, как правило, оксидом хрома Cr_2O_3 ; они наблюдаются чаще всего на месте пор. Наиболее заметные рефлексы оксидных включений отмечены на дифрактограмме сплава W3, обработанного по режиму при температуре $t_1 = 650^\circ\text{C}$. Данный образец обладает пониженными магнитными свойствами, и увеличенная доля оксидных включений может быть тому причиной. Однако само по себе увеличение доли оксидов — явление в какой-то степени аномальное, поскольку условия получения всех исследованных образцов можно считать одинаковыми, исключение со-

ставляет температура t_1 , но ее изменения на 10°C не должны давать подобный эффект. Для изучения причин понижения магнитных свойств при изменении режима обработки требуются дополнительные исследования.

Исследование распределения элементов. На фиг. 3 представлены микроснимки (СЭМ) структуры непротравленных шлифов образцов сплава W3 после полного цикла ТО при температуре $t_1 = 640$ и 650°C и результаты ЭДС анализа.

На фотографиях микрошлифов (фиг. 3, а—г) светлая матрица является однородной, несмотря на наличие нескольких фаз в



Фиг. 3. Фотографии микрошлифов (а—г) образцов сплава W3 после полного цикла ТО при разных температурах ($t_1, ^\circ\text{C}$: а, в — 640 ; б, г — 650) и результаты ЭДС анализа для отмеченных спектров (д, е)

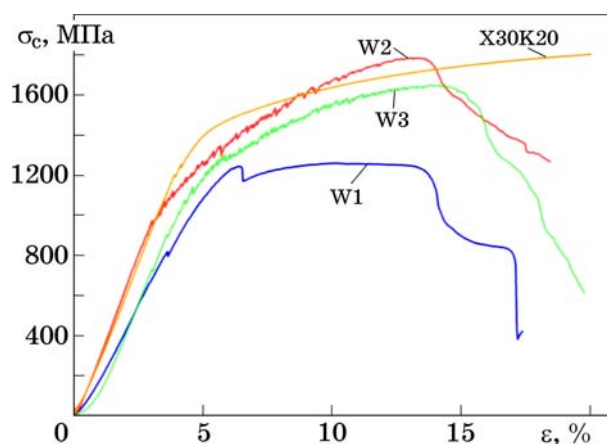
структуре согласно результатам РФА. На фиг. 3, б доля темных оксидных включений визуально больше, чем на фиг. 3, а, что подтверждает данные РФА. Сами включения образуют скопления (см. фиг. 3, б). Согласно результатам ЭДС анализа разброс концентраций основных компонентов минимален (фиг. 3, д), а темные включения являются оксидом хрома (фиг. 3, е). Стоит отметить, что самые большие перепады концентраций в разных точках (см. фиг. 3, д) наблюдаются у вольфрама, который является легирующим элементом. Это может объяснять и появление слабого рефлекса (110) на дифрактограммах. В процессе ЭДС анализа в отдельных точках были зафиксированы не входящие в состав сплавов элементы, такие как кальций, алюминий и титан. Это объясняется их присутствием в качестве примеси (Ca, Si) в исходном порошке хрома и в полировальной пасте для приготовления шлифов (Al, Ti).

В наибольшей степени обращает на себя внимание отсутствие светлых выделений γ -фазы, которые наблюдались на спеченном сплаве Fe-30Cr-24Co (X30K24) после закалки [13]. Однако между настоящим исследованием и работой [13] есть существенная разница. Образец сплава X30K24 с немагнитной фазой в структуре спекали при относительно низкой температуре 1150 °С. Так как при смешивании порошков нельзя добиться полной гомогенности, на участках с повышенной концентрацией кобальта при низкотемпературном спекании формируется твердый раствор на основе γ -фазы. Это в свою очередь замедляет диффузионные процессы, поскольку коэффициент диффузии в γ -Fe согласно исследованиям [14] на два порядка ниже, чем в α -Fe, и сильно затрудняет гомогенизацию. В результате в структуре присутствовали большие области с концентрационной неоднородностью, которые на фотографиях микрошлифов из-за разницы эффективных атомных номеров были легко различимы.

Для сплава X30K20 появление γ -фазы на стадии спекания при $t = 1400$ °С согласно диаграммам равновесия маловероятно, но возможно с учетом недостаточной гомогенности исходной шихты. Косвенно на появление γ -фазы может указывать пониженная плотность образцов (см. табл. 1), а легирование вольфрамом в отличие, например, от молибдена, возможно, ухудшает спекаемость

материала. Также γ -фаза в высококобальтовых сплавах может формироваться и на стадии ТО. Согласно диаграммам равновесия при температурах порядка 600—650 °С данная категория сплавов попадает в трехфазную область $\alpha + \gamma + \sigma$, поэтому длительные выдержки при этих температурах могут приводить к появлению нежелательных γ - и σ -фаз. В любом случае выделения γ -фазы согласно микроснимкам на фиг. 3 являются мелкодисперсными и могут фиксироваться только микроскопией высокого разрешения.

Механические свойства. Исследования механических свойств сплавов категории X30K20, легированных вольфрамом, проводили на образцах после полного цикла ТО. Для испытаний отобраны образцы с максимальным или оптимальным набором магнитных свойств. Образцы испытывали на сжатие до степени деформации 20%, максимальная нагрузка в зависимости от образца при этом варьировалась в пределах 60—80 кН (6—8 тс). Кривые нагружения представлены на фиг. 4. Значения предела текучести $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и степени деформации при разрушении ε_f представлены в табл. 3.



Фиг. 4. Кривые нагружения при испытании на сжатие образцов сплавов категории X30K20

Таблица 3

Результаты определения предела текучести $\sigma_{0,2}$, прочности на сжатие σ_c и степени деформации при разрушении ε_f образцов сплавов категории X30K20

Сплав	$\sigma_{0,2}$	σ_c	ε_f , %	Разрушение
	МПа			
X30K20	1100	>1800	>20%	Нет
W1	780	1250	6,5%	Да
W2	910	1790	13,5%	Да
W3	700	1650	14,4%	Да

Анализ кривых нагружения на фиг. 4 показывает, что нелегированный сплав Х30К20 является достаточно пластичным и деформируется без разрушения как минимум до 20% степени деформации. Кривые нагружения сплавов, легированных вольфрамом, имеют зубчатую форму, что указывает на постоянное появление трещин при нагружении. Все образцы сплавов, легированных вольфрамом, разрушились в ходе испытаний. Стоит отметить, что со сплавами, легированными вольфрамом, возникали сложности при подготовке образцов для испытания, поскольку они имеют очень высокую твердость. Из-за этого возникают трудности при их механической обработке.

Причинами разрушения образцов при испытаниях на сжатие и их высокой твердости после полного цикла ТО являются пониженная плотность сплавов, физические свойства вольфрама и структура сплавов, сформированная в результате ТО. Расслоение α -твердого раствора на α_1 - и α_2 -фазы при спиновальном распаде привело к искажению кристаллической решетки, а введение в систему в качестве легирующей добавки вольфрама — элемента с большим атомным радиусом значительно усилило этот процесс. По совокупности эти факторы привели также к увеличению микронапряжений и, с одной стороны, к повышению коэрцитивной силы, а с другой, к снижению пластичности.

Таким образом, добавки вольфрама ухудшили пластичность сплавов Fe-Cr-Co, а также снизили значения предела текучести до 700—900 МПа (см. табл. 3). При этом с увеличением содержания вольфрама значения степени деформации при разрушении ε_f и прочности на сжатие σ_c возрастают.

Выводы. 1. Легирование вольфрамом повышает значения коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$, но снижает значения остаточной индукции B_r сплава Х30К20. Оптимальный интервал температур t_1 при термической обработке (ТО) для исследованных в работе изотропных сплавов оказался достаточно узким, а сами сплавы — чувствительными к условиям ТО. Для нелегированного сплава Х30К20 оптимальный интервал температур t_1 составляет 645—650 °С. Легирование вольфрамом смещает оптимальный интервал температур t_1 в сторону более низких температур порядка 640—645 °С.

2. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов Х30К20, легированных вольфрамом, показал наличие заметной доли немагнитной γ -фазы после полного цикла ТО. Несмотря на это материал обладает необходимым уровнем магнитных свойств, сопоставимым с характеристиками аналогов, получаемых по литейной технологии.

3. Все образцы сплавов, легированных вольфрамом, разрушились в ходе испытаний на сжатие. Вид кривых нагружения этих образцов имеет зубчатую форму, что указывает на постоянное появление трещин при нагружении. У нелегированного сплава Х30К20 кривая нагружения имеет плавный вид, а сам материал является достаточно пластичным и деформируется без разрушения как минимум до 20% степени деформации. Таким образом, добавки вольфрама снижают пластичность сплава Х30К20.

4. Согласно результатам измерения плотности, механических свойств и данным РФА добавки вольфрама в сплавы системы Fe-Cr-Co нужно вводить совместно с другими легирующими элементами, повышающими спekaемость и пластичность, а также стабилизирующими высокотемпературный α -твердый раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaneko, H. New ductile permanent magnet of Fe-Cr-Co system / H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura // AIP Conf. Proc. 1972. V.5. №1. P.1088—1092.
2. Korznikov, A. The effect of the heat treatment regime on the structure and physical-mechanical properties of a 23X15KT hard magnetic alloy / A.V. Korznikov, S.V. Dmitriev, G.F. Korznikova, S.V. Gladkovskii, A.I. Potekaev // Russ. Phys. J. 2015. V.57. P.1308—1312.
3. Ustyukhin, A.S. Synthesis, thermal treatment, and characterization of sintered hard magnetic Fe-30Cr-16Co alloy / A.S. Ustyukhin, A.B. Ankudinov, V.A. Zelensky, M.I. Alymov, I.M. Milyaev, T.A. Vompe // J. Alloys Comp. 2022. V.902. Art.163754.
4. Mukhamedov, B.O. Spinodal decomposition in ternary Fe-Cr-Co system / B.O. Mukhamedov, A.V. Ponomareva, I.A. Abrikosov // J. Alloys Comp. 2017. V.695. P.250—255.
5. Zhang, L. Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co alloys under the influence of high magnetic field and the effect of grain boundary / L. Zhang, Z. Xiang., X. Li, E. Wang // Nanomaterials. 2018. V.8. P.578.
6. Cherednichenko, I.V. Structure formation of the highly coercive state in Fe-Cr-Co-Mo alloys / I.V. Cherednichenko, V.S. Shubakov, R.I. Malinina, A.S. Perminov, V.P. Menushenkov // Steel in Transl. 2010. V.40. P.93—97.
7. Ustyukhin, A.S. The study of the magnetic properties of Fe-30Cr-(8-16)Co powder hard magnetic alloys / A.S. Ustyukhin, V.A. Zelensky, I.M. Milyaev, A.B.

- Ankudinov // AIP Conf. Proc. 2020. V.2315. №1. P.040—047.
8. *Han, X.* Effects of multi-stage aging on the microstructure, domain structure and magnetic properties of Fe-24Cr-12Co-1,5Si ribbon magnets / X. Han, S. Bu, X. Wu, J. Sun, Y. Zhang, C. Cui // *J. Alloys Comp.* 2017. V.694. P.103—110.
 9. *Tao, S.* Effects of Sm on structural, textural and magnetic properties of Fe-28Cr-20Co-3Mo-2V-2Ti hard magnetic alloy / S. Tao, Z. Ahmad, P. Zhang, X. Zheng, S. Zhang // *J. Alloys Comp.* 2020. V.816. P.152—619.
 10. *Tao, S.* Enhancement of magnetic and microstructural properties in Fe-Cr-Co-Mo-V-Zr-Y permanent magnetic alloy / S. Tao, Z. Ahmad, P. Zhang, X. Zheng, F. Wang, X. Xu // *J. Magnetism and Magn. Mater.* 2019. V.484. P.88—94.
 11. *Szymura, S.* The effect of silicon on the structure and properties of Fe-Cr-Co permanent magnet alloys / S. Szymura, L. Sojka // *J. of Magnetism and Magn. Mat.* 1986. V.53. №4. P.379—389.
 12. *Malinina, R.I.* Heat treatment and properties of plastically deforming, highly coercive iron alloy (30% Cr, 15% Co, 2% W, 1% Mo and 1% Ti) / R.I. Malinina, V.S. Shubakov, E.Kh. Zhukova, D.G. Zhukov // *Steel in Transl.* 2013. V.43. №5. P.270—273.
 13. *Устюхин, А.С.* Исследование фазового состава порошкового магнитотвердого сплава Fe-30Cr-(8—24)Co, спеченных при различных температурных режимах / А.С. Устюхин, А.Б. Анкудинов, В.А. Зеленский, И.М. Миляев, А.А. Ашмарин, М.И. Алымов // *ДАН. Сер. Физ. химия.* 2018. Т.483. №2. С.170—174.
 14. *Alberry, P.J.* Interdiffusion of Cr, Mo, and W in iron / P.J. Alberry, C.W. Haworth // *Met. Sci.* 1974. V.8. P.407—412.

УДК 621.771

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОКАТНЫХ ХОЛОДИЛЬНИКОВ ПРИ КОНВЕКТИВНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ

©2023 г. Т.В. Бровман

ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, Тверь
E-mail: brovman@mail.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.

После доработки 18 апреля 2023 г. принята к публикации 4 мая 2023 г.

Рассмотрен процесс охлаждения металла отдачи теплоты лучеиспусканием и конвекцией. Применяемые на современных сортовых станах холодильники рассчитывают по величине теплообмена. Предложена формула для расчета длительности охлаждения металла от 850 до 50 °С, дающая результат в 1,78 раза меньший, чем формула, не учитывающая влияния конвективного теплообмена. Для заготовок больших толщин температура поверхности отличается от средней, поэтому использование в расчетах температуры, усредненной по объему холодильника приводит к погрешностям. Уточнение расчета поверхностей излучения повысило точность расчетов процесса охлаждения.

Ключевые слова: конвективный теплообмен; размеры холодильников; время охлаждения.

При выборе длины прокатного холодильника исходят из основного требования его соответствия наибольшей длине поступающих на охлаждение полос, которая определяется при разрезке металла на окончательные длины в горячем или холодном состоянии заготовок.

Ширина холодильника L , м, зависит от производительности прокатного стана и длительности охлаждения металла и может быть определена по формуле

$$L = (P/G)\tau a, \quad (1)$$

где P — наибольшая производительность стана, т/ч; G — масса одной полосы охлаждаемого металла, т; τ — длительность охлаждения полосы, ч; a — расстояние между осями двух полос (шаг холодильника), м.

Данное исследование выполнено с целью уточнить длительность охлаждения металла — параметр, оказывающий существенное влияние на результат расчета размеров холодильника.

Теория вопроса. Для случая расчета длительности охлаждения металла только лучеиспусканием без учета конвекции традиционно используется закон Стефана—Больцмана для определения количества теплоты [1]:

$$Q = F\tau C \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T'}{100} \right)^4 \right], \quad (2)$$

где F — теплоотдающая поверхность, м²; τ — длительность охлаждения, ч; T — температура поверхности охлаждающегося тела, К; T' — температура среды, К; C — постоянная лучеиспускания, Вт/(м²·К⁴), определяемая выражением

$$C = \varepsilon C_s, \quad (3)$$

где C_s — постоянная лучеиспускания для абсолютно черного тела, Вт/(м²·К⁴); ε — коэффициент, зависящий от состояния поверхности тела. Для прокатанной стали принимают следующие их значения: $\varepsilon = 0,9$, $C_s = 4,88—5,2$. Тогда по формуле (3) получим $C \approx 4,4$ Вт/(м²·К⁴), а по формуле (2) за время $d\tau$ с поверхности металла во внешнюю среду перейдет количество теплоты

$$dQ = FC \left[\left(\frac{T}{100} \right)^4 - \left(\frac{T'}{100} \right)^4 \right] d\tau. \quad (4)$$

В то же время для полосы массой G

$$dQ = GcdT, \quad (5)$$

где c — теплоемкость, Дж/(кг·К).

В дальнейшем расчете температурой среды, которая значительно ниже температуры металла, можно пренебречь. Тогда, используя формулы (4) и (5) для количества теплоты, получим

$$FC \left(\frac{T}{100} \right)^4 d\tau = GcdT; \quad d\tau = \frac{10^8 Gc}{FC} \frac{dT}{T^4};$$

$$\tau = \frac{10^8 Gc}{FC} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T^4} = \frac{Gc}{FC} \frac{10^8}{3} \left[\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3} \right];$$

$$\tau = 0,033 \frac{Gc}{FC} \left[\left(\frac{1000}{T_2} \right)^3 - \left(\frac{1000}{T_1} \right)^3 \right]. \quad (6)$$

При охлаждении от 850 °С ($T_1 = 1123$ К) до 50 °С ($T_2 = 323$ К) получим следующее выражение для определения длительности охлаждения полосы только за счет лучеиспускания:

$$\tau = 0,033 \frac{Gc}{FC} \left[\left(\frac{1000}{323} \right)^3 - \left(\frac{1000}{1123} \right)^3 \right] =$$

$$= 0,957 \frac{Gc}{FC}. \quad (7)$$

При выводе формулы (6) не учтен конвективный теплообмен, играющий немаловажную роль, в особенности при температурах ниже 500—700 °С. Поэтому длительность охлаждения, рассчитанная по формуле (6), оказывается в 1,5—2 раза больше действительной. Большие отклонения получаются для сортового металла, у которого конвективный теплообмен идет очень интенсивно вследствие образования около полос газовых потоков.

Для практических расчетов время охлаждения определяют из выражения [2]:

$$\tau = (G/F)\tau_0, \quad (8)$$

где τ_0 — длительность охлаждения, ч, прокатного изделия массой 1 кг с теплоотдающей поверхностью 1 м².

Методика проведения эксперимента. Длительность охлаждения заготовки τ_0 зависит от толщины изделия и скорости потока окружающего воздуха. Ее значения приведены в табл. 1 [3]. Скорость воздуха 0 м/с

Таблица 1

Значение длительности охлаждения τ_0 в зависимости от толщины изделия h и скорости потока воздуха 0 (числитель) и 2 м/с (знаменатель)

h , мм	Значение τ_0 , ч, при охлаждении до температуры	
	100 °С	50 °С
20	0,012/0,007	0,018/0,010
50	0,013/0,009	0,021/0,013
100	0,015/0,011	0,022/0,016

принята для случая охлаждения листов и широких полос, а скорость воздуха 2 м/с — при охлаждении сортового металла.

Рассмотрим процесс охлаждения металла при отдаче теплоты как лучеиспусканием, так и конвекцией. Если пренебречь температурой внешней среды, то за время $d\tau$ за счет излучения во внешнюю среду от металла передается количество теплоты, определяемое выражением:

$$dQ_1 = FC(T/100)^4 d\tau. \quad (9)$$

За то же время количество теплоты за счет охлаждения конвекцией определяется выражением

$$dQ_2 = \alpha F(T - T_0) d\tau, \quad (10)$$

где α — коэффициент теплоотдачи; T — температура металла, К; T_0 — температура воздуха, К.

Таким образом, при охлаждении на величину dT теплоотдача металла составит:

$$dQ = GcdT; \quad dQ = dQ_1 + dQ_2. \quad (11)$$

Из формул (9)—(11) получаем:

$$FC(T/100)^4 d\tau + \alpha F(T - T_0) d\tau = GcdT;$$

$$d\tau = \frac{GcdT}{FC(T^4/10^8) + \alpha FT - \alpha FT_0};$$

$$\tau = \int_{T_2}^{T_1} \frac{Gc10^8}{FC} \frac{dT}{T^4 + 10^8 \frac{\alpha}{C} T - 10^8 \frac{\alpha}{C} T_0}. \quad (12)$$

Введем следующие обозначения в выражение (12):

$$10^8 \frac{\alpha}{C} = a; \quad 10^8 \frac{\alpha}{C} T_0 = b. \quad (13)$$

С использованием a и b из уравнений (13) преобразуем выражение (12):

$$\tau = \int_{T_2}^{T_1} \frac{Gc}{FC} 10^8 \frac{dT}{T^4 + aT - b}. \quad (14)$$

После разложения функции $1/(T^4 + aT - b)$ в ряд, который быстро сходится, для достижения требуемой точности ограничимся тремя членами:

$$\frac{1}{T^4 + aT - b} = \frac{1}{T^4} - \frac{a}{T^7} + \frac{b}{T^8} - \dots \quad (15)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int \frac{dT}{T^4 + aT - b} &= \int \frac{dT}{T^4} - a \int \frac{dT}{T^7} + b \int \frac{dT}{T^8} = \\ &= -\left(\frac{1}{3T^3} - \frac{a}{6T^6} + \frac{b}{7T^7} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, с учетом уравнений (15), (16) уравнение (14) приводим к виду:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{10^8 Gc}{FC} \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3} \right) - \frac{a}{6} \left(\frac{1}{T_2^6} - \frac{1}{T_1^6} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{b}{7} \left(\frac{1}{T_2^7} - \frac{1}{T_1^7} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (17)$$

или после подстановки значений a и b :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{Gc}{FC} \left\{ 0,033 \left[\left(\frac{1000}{T_2} \right)^3 - \left(\frac{1000}{T_1} \right)^3 \right] - \right. \\ &\quad - 0,00167 \frac{\alpha}{C} \left[\left(\frac{1000}{T_2} \right)^6 - \left(\frac{1000}{T_1} \right)^6 \right] + 0,142 \times \\ &\quad \times 10^{-5} \frac{\alpha}{C} T_0 \left[\left(\frac{1000}{T_2} \right)^7 - \left(\frac{1000}{T_1} \right)^7 \right] \left. \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

При охлаждении мелкосортной стали от 850 до 50 °С используют формулу (18), приведенную к следующему виду:

$$\tau = \frac{Gc}{FC} \left[0,957 - 1,46 \frac{\alpha}{C} + 0,004 \frac{\alpha}{C} T_0 \right]; \quad (19)$$

при температуре воздуха 25—30 °С, или $T \approx 300$ К, имеем:

$$\tau = \frac{Gc}{FC} (0,957 - 0,07\alpha). \quad (20)$$

Формула (18) для расчетов охлаждения металла от 800 до 400 °С (на непрерывных заготовочных станах) имеет вид:

$$\tau = \frac{Gc}{FC} (0,08316 - 0,0023\alpha). \quad (21)$$

Приведенные формулы (19)—(21) удобны для расчетов. Коэффициент теплоотдачи α определяется для условия конвективного теплообмена. При охлаждении тела в газовой среде возможны три режима ее движения: ламинарный (наблюдается при малых температурных перепадах); «локонообразный» (большие перепады температуры) и вихревой (очень большие перепады температуры).

При охлаждении металла после прокатки возможны температурные перепады Δt до 800 °С, что вызывает вихревое движение воздуха, при котором по данным [4]

$$\alpha = A_3 \Delta t^{1/3}, \quad (22)$$

где A_3 — коэффициент, зависящий от температуры среды. Для воздуха его значения приведены в табл. 2 [4].

Таблица 2

Зависимость коэффициента A_3 от температуры среды (для воздуха)

$t, ^\circ\text{C}$	A_3	$t, ^\circ\text{C}$	A_3
0	1,45	300	0,85
50	1,27	500	0,70
100	1,14	1000	0,48
200	0,97		

В примере для мелкосортной стали при средней температуре процесса охлаждения $t_{\text{ср}} = (850 + 50)/2 = 450$ °С температурный перепад составляет $\Delta t = 450 - 30 = 420$ °С, при этом $A_3 \approx 0,8$. Следовательно, $\alpha \approx 0,8 \sqrt[3]{420} \approx 0,8 \cdot 7,5 \approx 6$. Тогда по формуле (20) получим:

$$\tau = \frac{Gc}{FC} (0,957 - 0,07 \cdot 6) = 0,537 \frac{Gc}{FC}. \quad (23)$$

Подставляя имеющиеся данные в формулу (7), получаем $\tau = 2,85$ ч. При расчете по

формуле (8) длительность охлаждения составляет лишь 1,28 ч, а по формуле (23), т.е. с учетом конвекции, — 1,5 ч.

Соответствующие данные получены на практике и для сортового металла.

Результаты исследования. Применяемые на современных сортовых станах холодильники рассчитывают по величине теплообмена. Для описания процесса теплообмена используются следующие размерные параметры: теплоемкость c , Дж/(кг·К); коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К); плотность металла γ , кг/м³; постоянная лучеиспускания C , Вт/(м²·К⁴); размер сечения d , м, заготовки (для круга — это диаметр, для квадрата — его толщина); коэффициент теплоотдачи при конвекции α , Вт/(м²·К); длительность охлаждения τ , ч; средняя температура проката (начальная T_1 , конечная T_2) и температура окружающей среды T_0 , К. Составляют пять безразмерных параметров:

$$a = \frac{CT_0^3\tau}{c\gamma d} = \frac{CT_0^3F\tau}{cG}; \quad b = \frac{a}{CT_0^3};$$

$$Bi = \frac{ad}{\lambda}; \quad x_1 = \frac{T_1}{T_0}; \quad x_2 = \frac{T_2}{T_0};$$

где G — масса единицы длины проката; F — площадь ее поверхности, так что $G/F = 0,25\gamma d$.

Приведенные безразмерные параметры учитываются в следующей формуле:

$$\tau = \frac{c\gamma d}{4CT_0^3} f(b, Bi, x_1, x_2). \quad (24)$$

Функция f определяется на основе уравнения теплового баланса

$$f(x_1, x_2) = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^4 + bx - b - 1}, \quad (25)$$

где $x = T/T_0$.

Используя формулу (25), получаем

$$f(x) = \frac{1}{b+4} \left\{ \ln(x-1) - a_1 \ln(x+x_0) - a_2 \ln x^2 - (x_0-1)x + x_0^2 - x_0 + 1 - a_3 \arctg \left(\frac{2x - x_0 + 1}{a_4} \right) \right\}, \quad (26)$$

где $(-x_0)$ — корень уравнения $x^4 + bx - b - 1 = 0$.

Выражения для коэффициентов $a_1, \dots, a_4$:

$$a_1 = \frac{x_0^2 - 2x_0 + 3}{3x_0^2 - 2x_0 + 1}, \quad a_2 = \frac{x_0^2 - 1}{3x_0^2 - 2x_0 + 1},$$

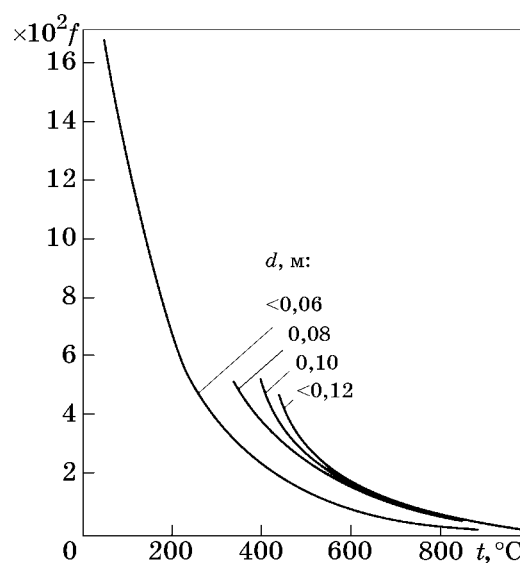
$$a_3 = \frac{4x_0(x+1)}{a_4(3x_0^2 - 2x_0 + 1)}, \quad a_4 = \sqrt{3x_0^2 - 2x_0 + 3}.$$

Согласно экспериментальным данным [1—3] постоянная лучеиспускания при охлаждении на воздухе $C = 3,6—4,2$ Вт/(м²·К⁴); $\alpha = 5—10$ Вт/(м²·К⁴).

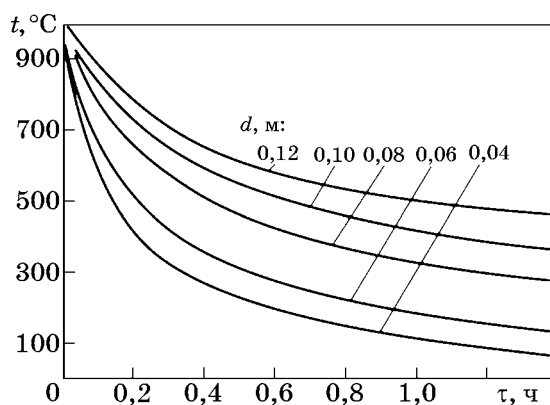
Подставив в формулу (26) при $T_0 = 300$ К величины $b = 5,0$; $x_0 = 2,0$; $a_1 = a_2 = 1/3$, $a_3 = 0,8$; $a_4 = 3,32$ для процесса охлаждения от $x_1 = 3,91$ ($T_1 = 1173$ К) до $x_2 = 1,243$ ($T_2 = 373$ К), получаем $F(x_1) = -0,172$, $F(x_2) = -0,306$; $f(x_1, x_2) = 0,134$; по формуле (24) получаем длительность охлаждения $\tau = 1,14$ ч. Графики функции $f(x)$, построенные на основе численных расчетов, приведены на фиг. 1. На фиг. 2 показаны экспериментальные данные по охлаждению заготовок из углеродистых сталей при разных значениях размера сечения d .

Функция $\tau(T_1, T_2)$, определенная по аналитическим или эмпирическим формулам, должна удовлетворять определенному условию.

Охлаждение заготовки от температуры T_1 до T_2 можно представить последовательностью двух процессов: охлаждение от начальной до промежуточной температуры T , $T_2 < T < T_1$ за время τ_1 ; охлаждение от про-



Фиг. 1. Графики функции $f(t)$



Фиг. 2. Изменение температуры при охлаждении заготовок разных сечений d

межуточной температуры T (начальной) до температуры T_2 за время τ_2 . Если результат расчета длительности охлаждения заготовки в интервале от T_1 до T_2 равен τ , то при любом значении T должно выполняться функциональное уравнение

$$\tau_1(T_1, T) + \tau_2(T, T_2) = \tau(T_1, T_2).$$

Для заготовок больших толщин температура поверхности отличается от средней, поэтому усреднение температуры по объему приводит к погрешностям. Уточнение расчета поверхностей излучения и величин α [4, 5] повышает точность расчетов процесса охлаждения, хотя и не учитывает перепад температур по толщине заготовки. Расчеты, выполненные методом конечных разностей, и решение уравнений теплопроводности Фурье подтверждают допустимость применения формулы (25) для условия охлаждения заготовок толщиной $d \leq 0,04$ м, что учтено на графиках, приведенных на фиг. 1.

Выводы. 1. Расчеты квадратичных отклонений функции времени $\tau(c, \lambda, S, d, \alpha, T_1, T_2, T_0)$ при изменении аргументов на величину

$\Delta c, \Delta \lambda, \dots, \Delta T_0$ показали, что наибольшее влияние при $T_2 < 470$ К оказывают изменения длительности охлаждения τ за счет колебаний величин начальной и конечной температур охлаждаемой заготовки.

2. Конвективный теплообмен по боковым поверхностям заготовки имеет место и при снижении температуры, когда доля теплоты, отведенной конвекцией, возрастает, а теплоотвод излучением снижается. Эти поверхности начинают оказывать существенное влияние на процесс теплообмена.

3. При увеличении расстояния между заготовками длительность охлаждения уменьшается, но увеличивается площадь теплоотдачи. Поэтому необходимы конструкции холодильников с близким расположением заготовок, с разделением их водоохлаждаемыми экранами, которые обеспечат теплоотвод от боковых поверхностей заготовок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бровман, М.Я. Деформация ползучести при изменении температуры / М.Я. Бровман // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2019. №3. С.108—117.
2. Бровман, М.Я. Кристаллизаторы установок непрерывного литья металлов / М.Я. Бровман. — М.: Теплотехник, 2011. 425 с.
3. Бровман, Т.В. Определение размеров холодильников прокатных станков при изготовлении функциональных материалов / Т.В. Бровман // Матер. IX междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (3—7 октября 2022). — Суздаль: [б.и.]. 2022. С.21.
4. Бровман, М.Я. О функциях, применяемых для описания пластической деформации металлов / М.Я. Бровман // Металлы. 2011. №1. С.12—23. — (Brovman, M.Y. On the functions used to describe the plastic deformation of metals / M.Y. Brovman // Russian Metallurgy (Metally), 2011. №1. P.9—18.)
5. Дубинский, Ф.С. Методы проектирования температурных режимов горячей сортовой прокатки: учеб. пособ. / Ф.С. Дубинский, М.А. Соседкова. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. 18 с.



ШЕЛЕСТ АНАТОЛИЙ ЕФИМОВИЧ

(к 90-летию со дня рождения)

6 августа 2023 года исполнилось 90 лет известному ученому в области теории и технологии обработки металлов давлением, доктору технических наук, профессору, ведущему научному сотруднику ИМЕТ РАН, члену редакционной коллегии журнала «Металлы» Анатолию Ефимовичу Шелесту.

Анатолий Ефимович родился в 1933 году в городе Сталино (современный Донецк), в 1955 г. он с отличием окончил технологический факультет Московского института стали (ныне МИСиС) по специальности «обработка металлов давлением», а в 1967 г. — механико-математический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова по специальности «математика».

В 1958 г. А.Е. Шелест защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование некоторых условий прокатки титана и его сплавов». С 1 февраля 1958 г. и по настоящее время он работает в ИМЕТ РАН. В 1966 г. А.Е. Шелесту в составе группы ученых и специалистов была присуждена Ленинская премия за создание технологии и организацию производства деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов. В 1977 г. он защитил докторскую диссертацию на тему «Экспериментальные и теоретические исследования процесса прокатки титановых сплавов».

В 1981 г. А.Е. Шелест был удостоен премии Болгарской академии наук и Софийского университета в области прикладных и технических наук за совместную с Болгарской академией наук работу по производству листовой стали со сверхравновесным содержанием азота.

А.Е. Шелестом поставлены и решены крупные теоретические задачи и выполнены обширные экспериментальные исследования в области обработки давлением и термомеханической обработки титановых сплавов, особенностей деформации материалов с неравномерными свойствами, условий обработки давлением и формирования структуры и свойств хромомарганцевой стали со сверхравновесным содержанием азота, разработки и опробования сортовой прокатки порошков быстрорежущей стали, изучения процесса непрерывного редуцирования электросварных труб, исследования влияния знакопеременной упругопластической деформации на свойства металлов и сплавов. В экспериментальных и теоретических работах он широко использует современные методы физического и математического моделирования процессов обработки металлов давлением. С его участием в ИМЕТ РАН создано научное направление, использующее математические методы и вычислительную технику в научных исследованиях.

Большое внимание А.Е. Шелест уделяет подготовке специалистов с высшим образованием. Более 30 лет он по совместительству работал профессором кафедры технологии обработки металлов давлением МАТИ (МАИ), многие годы возглавлял государственные аттестационные комиссии в МИСиС и МАТИ. Им разработаны оригинальные лекционные курсы «Физико-математическое моделирование процессов обработки металлов давлением», «Метрология, стандартизация, сертификация», «Управление качеством». Результаты научных исследований и технологических разработок А.Е. Шелеста отражены в многочисленных публикациях, их более 300.

Большую научную и педагогическую работу А.Е. Шелест успешно сочетает с общественной работой. Анатолий Ефимович избран действительным членом (академиком) Российской академии космонавтики им. К.Э. Циолковского. Он награжден знаком «Изобретатель СССР» и медалями имени К.Э. Циолковского и С.П. Королева Федерации космонавтики России. Более двадцати лет А.Е. Шелест работал ученым секретарем диссертационного совета.

Сотрудники ИМЕТ РАН, члены редакционной коллегии и коллектив журнала «Металлы» сердечно поздравляют Анатолия Ефимовича с юбилейной датой, от души желают ему здоровья, благополучия, дальнейшей плодотворной научной деятельности и долгих лет жизни.



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 10.07.2023 г. Дата выхода в свет 26.07.2023 г. Формат 60×88¹/₈
Усл.печ.л. 11,49 Уч.-изд.л. 11,75 Тираж 21 экз. Бесплатно Зак.27

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.