

**Подписные индексы:**

**70382** — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

**38610** — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**

**ЦВЕТНАЯ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ**

**6**

**2016**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 6

**Universities' Proceedings**  
**Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

No. 6. 2016

# Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)

## 6 • 2016

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

### Редакция журнала

**Фактический адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

**Тел./факс:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@isis.ru](mailto:izv.vuz@isis.ru)

**Интернет:** <http://cvmet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Кудинова А.А.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,75

Сдано в набор 15.11.2016 г. Подписано в печать 13.12.2016 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2016 г.

### Учредители

**ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

### ООО «Калвис» (издатель)

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

**Почтовый адрес:** 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

### Главный редактор

**Левашов Е.А.** — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

### Заместитель главного редактора

**Игнаткина В.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

### Редакционная коллегия

**Алкацев М.И.** — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

**Арутюнов В.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Вольдман Г.М.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Галкин С.П.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Горячев Б.Е.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Гречников Ф.В.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

**Деев В.Б.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Денисов В.М.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Дробот Д.В.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Золоторевский В.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Ильин А.А.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

**Лебедев В.А.** — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Мальцев В.В.** — канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт», Москва

**Мамяченков С.В.** — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Медведев А.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Набойченко С.С.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Немчинова Н.В.** — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

**Никитин К.В.** — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

**Поляков П.В.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Рычков В.Н.** — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Сборщиков Г.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Сизяков В.М.** — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

**Федоров А.Н.** — канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Чекмарев А.М.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

**Штанский Д.В.** — докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва

**Louzguine D.V.** — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

**McCloskey J.W.** — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norway University of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technol., Boston, USA

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Izvestiya vuzov

# TSVETNAYA METALLURGIYA

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)

6 • 2016

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

### Editorial Staff

**Editorial office address:** off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Phone/fax:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Internet address:** <http://cvmet.misis.ru>

**Staff editor** Kudinova A.A.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog  
(subscription index 38610)

**Online version:** <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 10,75  
Signed print 13.12.2016

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)  
Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2016

### Founders

#### National University of Science and Technology «MISIS»

**Address:** MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Internet address:** <http://www.misis.ru>

#### LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

**Internet address:** <http://www.kalvis.ru>

### Editor-in-Chief

**Levashov E.A.** — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Deputy Editor

**Ignatkina V.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Editorial Board

**Alkatsev M.I.** — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

**Arutyunov V.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Chekmarev A.M.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Deev V.B.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Denisov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Drobot D.V.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Fedorov A.N.** — Prof., Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Galkin S.P.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Goryachev B.E.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Grechnikov F.V.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**Ilyin A.A.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

**Lebedev V.A.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Louzguine D.V.** — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

**Mal'tsev V.V.** — Cand. Sci., National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

**Mamyachenkov S.V.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**McCloskey J.W.** — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Medvedev A.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Naboichenko S.S.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Nemchinova N.V.** — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**Nikitin K.V.** — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norway University of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

**Polyakov P.V.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Richkov V.N.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technol., Boston, USA

**Sborshchikov G.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Shtansky D.V.** — Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Sizyakov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Vol'dman G.M.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zaikov Yu.P.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Zolotarevskii V.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

## СОДЕРЖАНИЕ

### Обогащение руд цветных металлов

- 4 Соложенкин П.М.**  
Взаимодействие тионокарбаматов с кластерами сульфидных минералов по данным компьютерного моделирования

### Металлургия цветных металлов

- 14 Ефремов А.Н., Хохлов В.А., Исупов С.В., Зайков Ю.П.**  
Моделирование электрических и тепловых полей в электролизере с жидкометаллическими электродами
- 21 Сизяков В.М., Тихонова Е.В., Сизякова Е.В., Черкасова М.В.**  
Синтез гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов из природного магнийсодержащего сырья в условиях глиноземного производства

### Металлургия редких и благородных металлов

- 29 Королев Ю.М.**  
Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода
- 42 Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В.**  
получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава

### Литейное производство

- 49 Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И.**  
Высокотемперостойкие керамические формы для литья фасонных отливок из титановых сплавов
- 55 Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П.**  
Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al-Sc-сплавов

### Обработка металлов давлением

- 65 Горохов Ю.В., Беляев С.В., Усков И.В., Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохова Т.Ю., Храмцов П.А.**  
Применение процесса совмещенного литья-прессования при изготовлении алюминиевой проволоки для пайки волноводов

### Металловедение и термическая обработка

- 71 Лузгин Д.В., Полькин В.И.**  
Свойства объемных металлических стекол

### Хроника

- 86** Памяти выдающегося ученого – Владимира Александровича Арутюнова

## CONTENTS

### Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Solozhenkin P.M.**  
Interaction of thionocarbamates with sulfide mineral clusters based on computer modeling data

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 14 Efremov A.N., Khokhlov V.A., Isupov S.V., Zaikov Yu.P.**  
Electric and thermal field modeling in electrolyzer with liquid metal electrodes
- 21 Sizyakov V.M., Tikhonova E.V., Sizyakova E.V., Cherkasova M.V.**  
Synthesis of hydrated carboaluminates of alkali-earth metals from natural Mg-containing raw material in alumina production

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 29 Korolev Yu.M.**  
Ecologically innocuous fluoride cycle in tungsten technology. Justification of technological process with the circulation of fluorine and hydrogen
- 42 Chernyshova O.V., Kanagatov D.K., Drobot D.V.**  
Nickel-cobalt concentrate production under the processing of rhenium-containing high-temperature alloy

### Foundry

- 49 Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I.**  
Ceramic high-temperature resistance mould for shaped titanium alloy castings
- 55 Tkacheva O.Yu., Brodova I.G., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P.**  
Effect of crystallization conditions on structure and modifying ability of Al-Sc alloys

### Pressure Treatment of Metals

- 65 Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V., Uskov I.V., Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhova T.Yu., Khramtsov P.A.**  
Application of combined casting and pressing process in aluminum wire production for waveguide soldering

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 71 Louzguine-Luzgin D.V., Pol'kin V.I.**  
Properties of bulk metallic glasses

### Chronicle

- 86** The memory of the outstanding scientist Vladimir Alexandrovich Arutyunov

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИОНОКАРБАМАТОВ С КЛАСТЕРАМИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2016 г. П.М. Соложенкин

Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН) РАН, г. Москва

*Статья поступила в редакцию 01.06.15 г., доработана 08.10.15 г., подписана в печать 15.10.15 г.*

Разработаны модели сульфидных минералов (ковеллина, борнита, халькопирита и пирита). Созданы молекулярные модели тионокарбаматов, содержащие связанные с атомами азота электроноакцепторный (О-бутил-N-этилтионокарбамата) и электронодонорный (О-бутил-N-бензоилтионокарбамата) радикалы. Рассмотрены реакции взаимодействия тионокарбаматов с сульфидными минералами по бидентатной связи с образованием комплекса типа MeSN или бидентатного комплекса с координацией CuSNH при сохранении связи водорода с азотом. Предложен прогноз оценки активности О-бутил-N-бензоилтионокарбамата и О-бутил-N-этилтионокарбамата в реакциях с медными минералами и пиритом и показано, что энергетически более выгодно образование комплекса с координацией CuSNH.

**Ключевые слова:** сульфидные минералы, молекулярное моделирование, тионокарбаматы, программа MOPAC 2012, прогноз оценки активности собирателей.

**Соложенкин П.М.** — докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

**Для цитирования:** Соложенкин П.М. Взаимодействие тионокарбаматов с кластерами сульфидных минералов по данным компьютерного моделирования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 4—13.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-4-13.

*Solozhenkin P.M.*

### **Interaction of thionocarbamates with sulfide mineral clusters based on computer modeling data**

The models of sulfide minerals (covellite, bornite, chalcopyrite and pyrite) are developed. The molecular models of thionocarbamates containing electron-accepting (O-butyl-N-ethylcarbamothioate (BETC)) and electron-donating (O-butyl-N-benzoylcarbamothioate (BBTC)) radicals bonded to nitrogen atoms are built. The interaction reactions between thionocarbamates and sulfide minerals by bidentate bond are reviewed to form a complex such as MeSN or bidentate complex with coordinated CuSNH and retained hydrogen/nitrogen bond. The paper offers a forecast of O-butyl-N-benzoylcarbamothioate (BBTC) and O-butyl-N-ethylcarbamothioate (BETC) activity estimation (PEC) in reactions with copper minerals and pyrite and shows that it is more energy-efficient to form a complex with coordinated CuSNH.

**Keywords:** sulfide minerals, molecular modeling, thionocarbamates, program MOPAC 2012, forecast of collector activity estimation.

**Solozhenkin P.M.** —Dr. Sci. (Tech.), Prof., General Scientists Employer of IPKON the RAS (111020, Russia, Moscow, Kryukovsky tupik, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

**Citation:** Solozhenkin P.M. Vzaimodeistvie tionokarbamatov s klasterami sul'fidnykh mineralov po dannym komp'yuternogo modelirovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 4—13.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-4-13.

## **Введение**

В практике флотации широко используются тионокарбаматы. Эти реагенты по сравнению с ксантогенатами проявляют высокую селективность действия при отделении пирита от других сульфидных минералов и в ряде других случаев [1]. Если О-пропил-N-метилтионокарбамат селективен по отношению к цинковой обманке, то О-бутил-N-фенилтионокарбамат уже флотирует сульфиды цинка [2].

В работе [3] изучен механизм действия тионокарбаматов, а в [4, 5] показано, что наиболее эффективно их применение в процессе селекции или в качестве дополнительных собирателей совместно с ксантогенатами или дитиофосфатами. Авторами [6—8] выполнены фундаментальные исследования механизма их действия, приведены критерии их подбора с использованием радиоактивных тионокарбаматов и инфракрасной спек-

троскопии, показаны различные структуры образования комплексов меди с тионокарбаматами типа О-бутил-N-бензоилтионокарбамата (ББТК) и О-бутил-N-этилтионокарбамата (БЭТК). Актуальность полученных в этих работах результатов сохраняется до настоящего времени. Изучение адсорбции тионокарбамата  $C_4H_9OSCNHCOOC_2H_5$  на полупроводнике  $Cu_2S$  с использованием спектроскопии, в том числе рентгенофотоэлектронной, представлено в [9].

Ранее [10] нами методом ЭПР было установлено, что в комплексах катионов металлов с тионокарбаматами координация осуществляется между катионом металла и атомами S и N.

В настоящее время имеется возможность систематического представления о механизме действия тионокарбаматов и критериях их подбора на основе квантовой химии. Для глубокого понимания вопросов взаимосвязи пространственного строения молекул не только с физическими и химическими свойствами веществ, но и с проявляемой ими химической активностью очень продуктивной формой процесса исследования является использование компьютерных технологий и химических программ.

Молекулярное моделирование интенсивно развивается в последние годы, и ему посвящены многочисленные исследования. Так, компьютерное моделирование оксигидрильных реагентов проведено индийскими авторами в [11, 12]; с использованием теории функционала плотности (DFT) детально изучены тионокарбаматы в КНР [13, 14], тиольные собиратели рассмотрены в работах [15, 16].

Поэтому основными задачами настоящего исследования являлись:

- создание молекулярных моделей основных сульфидных минералов и тионокарбаматов;
- их моделирование;
- изучение физико-химических свойств кластеров сульфидных минералов;
- создание основы для прогноза оценки активности собирателей флотации по различным схемам химической связи с широким использованием компьютерной химии и химических программ;
- термодинамическая оценка возможности образования комплексов с исследованными тионокарбаматами типа бутилOCSNHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Me и бутилOCSNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Me, а также бутилOCSNHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me и бутилOCSNCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me.

## Методология

В работе использована программа ChemBio специализированного 3D-комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» для создания 3D-моделей минералов, реагентов (компози́тов) и комплексов, структуры которых оптимизировались и минимизировались с помощью молекулярной механики ММ2 и сохранялись с расширением *top*.

Расчет основных данных при компьютерном моделировании минералов и реагентов осуществлялся методом PM7 с помощью программного модуля MOPAC 2012 с использованием файлов типа ARC и Gaussian Output (последний выводит результаты расчета основных термодинамических свойств молекулы).

В работе были созданы (сконструированы) модели различных минералов (реагентов), названные нами «кластерами минералов (реагентов)», так их строение соответствует химической формуле, а расстояние между отдельными атомами — известным табличным данным. Безусловно, данные кластеры не полностью отражают структуру минералов, но в настоящее время это пока один из самых удобных способов представления поверхностного слоя минерала в процессе флотации.

Были рассчитаны молекулярные орбитали для исследуемых соединений: НОМО (highest occupied molecular orbital, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) и SOMO (second occupied molecular orbital).

В работе использовали следующие реагенты: О-бутилэтилтионокарбамат (БЭТК)  $C_4H_9OSCNHC_2H_5$ , О-бутил-N-бензоилтионокарбамат (ББТК)  $C_4H_9OSCNHCOC_6H_5$  и О-изопропилэтилтионокарбамат. На рис. 1—3 показаны их исходные формулы и 3D-модели.

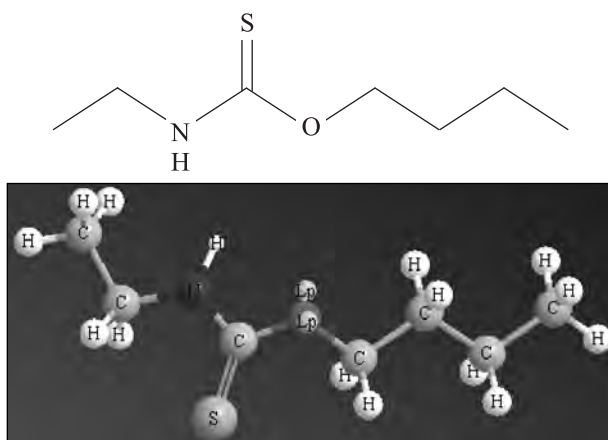


Рис. 1. Исходная формула и 3D-модель О-бутилэтилтионокарбамата  $C_4H_9OSCNHC_2H_5$

Таблица 1

## Компьютерные параметры исследованных тионокарбаматов

| Параметр                               | О-бутилэтилтионокарбамат<br>$C_4H_9OCSNHC_2H_5$<br>Итерация 246 | О-изопропилэтилтионокарбамат<br>Итерация 166 | О-бутил-N-бензоилтионокарбамат<br>$C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$<br>Итерация 253 |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Растяжение валентных связей, ккал/моль | 0,5621                                                          | 0,5539                                       | 0,8408                                                                  |
| Изгиб валентных углов, ккал/моль       | 2,8474                                                          | 3,2134                                       | 8,1969                                                                  |
| Поправки изгиб–растяжение, ккал/моль   | 0,1384                                                          | 0,1511                                       | 0,1967                                                                  |
| Внутреннее вращение, ккал/моль         | –0,2766                                                         | –0,4309                                      | 2,8595                                                                  |
| Не-1,4 ВДВ                             | –0,8343                                                         | –0,9755                                      | –0,1268                                                                 |
| 1,4 ВДВ                                | 5,5518                                                          | 4,2163                                       | 8,3431                                                                  |
| Диполь/диполь                          | –1,9172                                                         | –1,8376                                      | 0,9511                                                                  |
| Общая энергия, ккал/моль               | 6,0714                                                          | 4,8907                                       | 21,2613                                                                 |
|                                        | —                                                               | —                                            | $\pi$ -системы на нумерованных атомах 10, 9, 8, 7, 11, 6, 5, 12         |

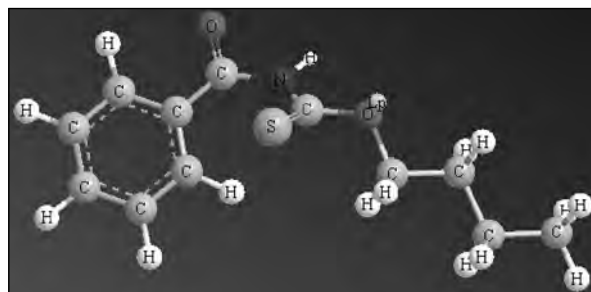
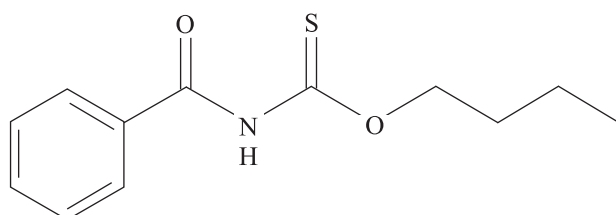


Рис. 2. Исходная формула и 3D-модель О-бутил-N-бензоилтионокарбамата (ББТК)  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$

Компьютерные параметры тионокарбаматов приведены в табл. 1. Из ее данных следует, что для  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  характерно наличие значительных величин внутреннего вращения и ван-дер-ваальсового (ВДВ) взаимодействия, положительного значения диполь/дипольного взаимодействия и большой общей энергии, а кроме того, обнаружена  $\pi$ -система на нумерованных атомах 10, 9, 8, 7, 11, 6, 5, 12. Все это положительно влияет на взаимодействие тионокарбаматов с поверхностью сульфидных минералов.

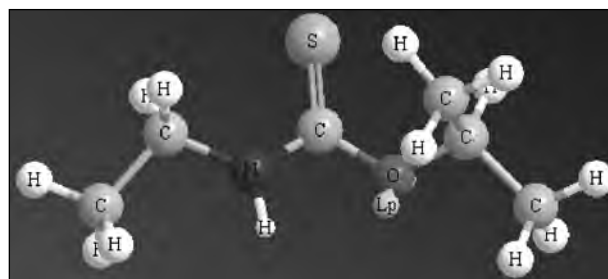
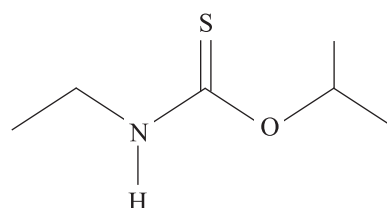


Рис. 3. Исходная формула и 3D-модель О-изопропилэтилтионокарбамата

По известным уравнениям были вычислены жесткость ( $\eta$ ) и электроотрицательность ( $\chi$ ):

$$\eta = -(\text{HOMO} - \text{LUMO}),$$

$$\chi = -\frac{(\text{HOMO} + \text{LUMO})}{2}.$$

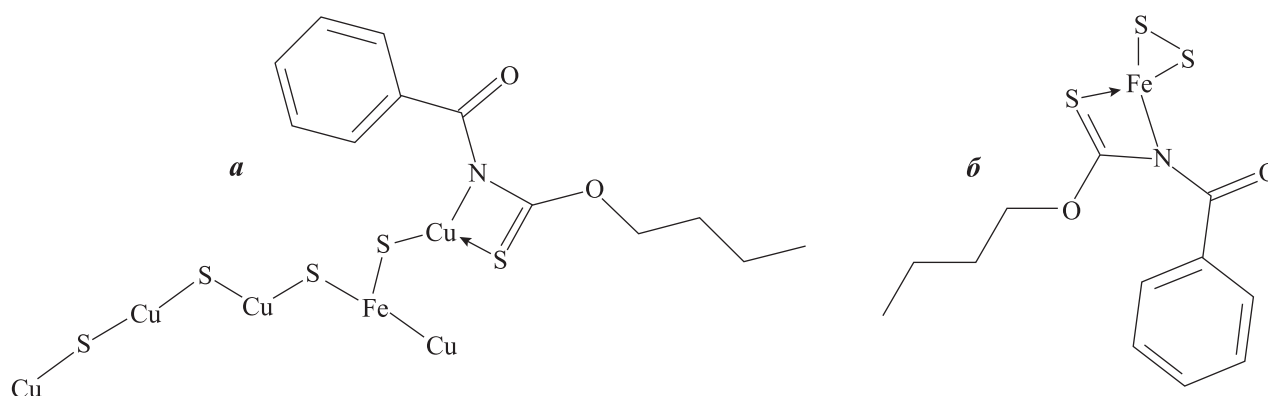
Интенсивности электрофильности ( $I_E$ ) и нуклеофильности ( $I_N$ ) определены в [17].

В табл. 2 представлены полученные данные, из которых следует, что значения HOMO, LUMO,  $\eta$  и

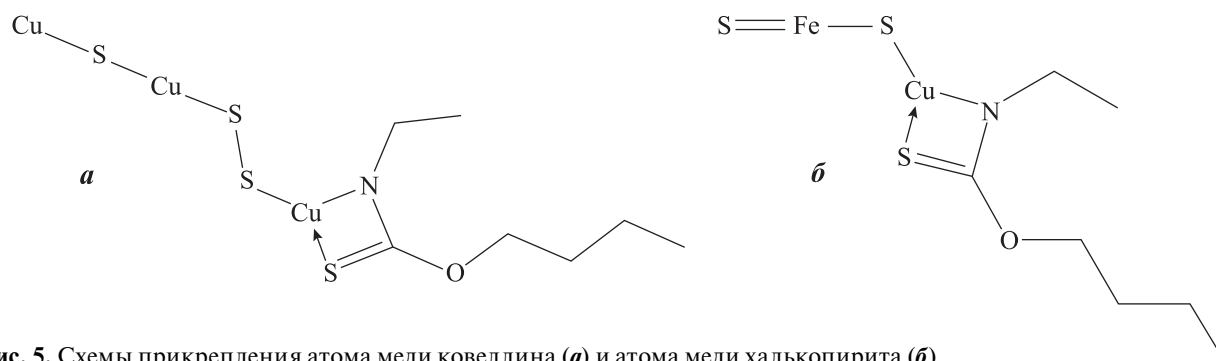
Таблица 2

## Уровень НОМО и LUMO кластеров исследованных реагентов

| Параметр          | О-бутилэтилтионо-<br>карбамат<br>$C_4H_9OCSNHC_2H_5$ | О-изопропил-<br>этилтионокарбамат | О-бутил-N-бензо-<br>илтионокарбамат<br>$C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$ | Бутилксантогеновая<br>кислота |
|-------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| НОМО, эВ          | -8,332                                               | -8,478                            | -8,800                                                       | -9,018                        |
| LUMO, эВ          | 0,106                                                | 0,083                             | -0,723                                                       | -1,164                        |
| Общая энергия, эВ | -1720,88490                                          | -1571,20824                       | -2629,98998                                                  | -1397,72518                   |
| $\eta$            | 8,438                                                |                                   | 9,523                                                        | 7,854                         |
| $\chi$            | 4,113                                                |                                   | 4,0385                                                       | 5,091                         |
| $I_E$             | 1,002416                                             |                                   | 1,142058                                                     | 1,650005                      |
| $I_N$             | 0,99759                                              |                                   | 0,875612                                                     | 0,606059                      |



**Рис. 4.** Схемы прикрепления атома меди борнита (*a*) и атома железа пирита (*б*) к циклическому тионокарбамату  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  по бидентантной схеме



**Рис. 5.** Схемы прикрепления атома меди ковеллина (*a*) и атома меди халькопирита (*б*) к тионокарбамату  $C_4H_9OCSNC_2H_5$  по бидентантной схеме

$I_N$  уменьшаются в порядке слева направо, а электроотрицательность, наоборот, возрастает.

В ряде работ [18–20] рассмотрены кластеры минералов и механизмы создания комплексов. Эти реакции впервые позволили сформировать комплекс, практически подобный соединению при закреплении собирателя на поверхности минерала

в процессе реальной флотации. Атомы меди борнита и атомы железа пирита прикрепляются к циклическому тионокарбамату  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  по бидентантной схеме, как показано на рис. 4. На рис. 5 представлены схемы прикрепления атомов меди халькопирита и ковеллина к тионокарбамату  $C_4H_9OCSNC_2H_5$  по бидентантной схеме.

Исследовали кластеры циклических пирита и халькопирита. Были также прикреплены атом железа пирита и атом меди халькопирита к тионокарбамату  $C_4H_9OCSNC_2H_5$  по бидентатной схеме и изучены физико-химические константы (в данной работе полученные результаты не приводятся).

## Результаты и их обсуждение

Для установления флотационной способности предложен прогноз оценки активности собирателя (ПОАС) — взаимодействия собирателя с кластером минерала — в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергий кластера и собирателя, определяемый по выражению

$$\Delta E = E_{\text{кмпл}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}}) [\text{эВ}].$$

Чем меньше величина ПОАС, тем более предпочтительно взаимодействие собирателя с кластером минерала.

Для сульфидных минералов с  $C_4H_9OCSNHC_2H_5$  ПОАС соответствует порядку, эВ:

$$\begin{aligned} & (FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 10,0293) > \\ & > (Cu_3S_3 + C_4H_9OCSNC_2H_5 + 10,9569) > \\ & > (CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 15,5566) > \\ & > (Cu_5FeS_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 33,5537) > \\ & > (Cu_5FeS_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 32,1039). \end{aligned}$$

Для циклических моделей пирита и халькопирита с  $C_4H_9OCSNC_2H_5$  обобщенные данные по ПОАС выглядят следующим образом, эВ:

$$\begin{aligned} & (Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 9,626) > \\ & > (Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 9,9064). \end{aligned}$$

Для кластеров сульфидных минералов с  $C_4H_9OCSNCOC_6H_5$  ПОАС соответствует порядку, эВ:

$$\begin{aligned} & (Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + 9,0864) > \\ & > (Cu_3S_3 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + 11,3226) > \\ & > (Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNCOC_6H_5(\text{монодент.}) + \\ & \quad + 11,4839). \end{aligned}$$

Из представленных данных следует, что тионокарбаматы преимущественно взаимодействует с пиритом. Параметр ПОАС практически одинаков для тионокарбаматов, прикрепленных по различ-

ным связям (монодентатная, бидентатная или мостиковая):

$$FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 10,0293,$$

$$FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{бидент.}) + 9,256,$$

$$FeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{мостик.}) + 10,291,$$

$$CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{монодент.}) + 15,5566,$$

$$CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{бидент.}) + 15,6084,$$

$$CuFeS_2 + C_4H_9OCSNC_2H_5(\text{мостик.}) + 11,3216.$$

Величина ПОАС для исследованных кластеров минералов значительна и имеет положительное значение. Можно предположить, что образование бидентатных комплексов для сульфидных минералов в этом случае будет затруднительным. Поэтому были построены модели, в которых к кластерам минералов были прикреплены тионокарбаматы с водородом при сохранении его связи с азотом, т.е. закрепление тионокарбамата было подобно поглощению аполярного собирателя минералов.

Для представления процесса помещения собирателей использовались или донорно-акцепторная связь в виде стрелки (мультисвязь, по версии программы) к атому водорода собирателя, или реакции присоединения (чрезвычайно редко). Связывание собирателя (композита) с кластером минерала осуществлялось следующими способами.

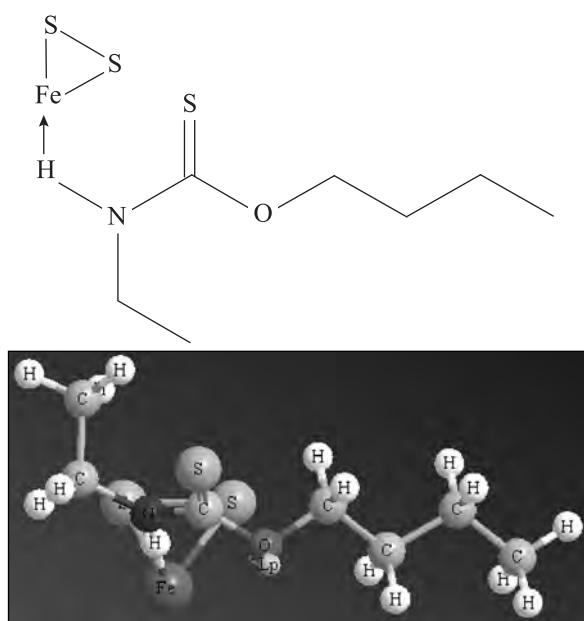
1. Сульфидрильный собиратель в виде кислоты с помощью стрелки (мультисвязи) прикреплялся к атому металла кластера с использованием программы ChemBioDraw Ultra 12.0.

Согласно [21] в этом случае связь можно рассматривать как частный случай координационной связи, так как число связей, образуемых центральным атомом Н, превышает его формальную валентность. Созданный комплекс трансформировался при помощи программы ChemBioDraw Ultra 12.0 в виде соответствующей 3D-модели для получения необходимых данных MOPAC 2012.

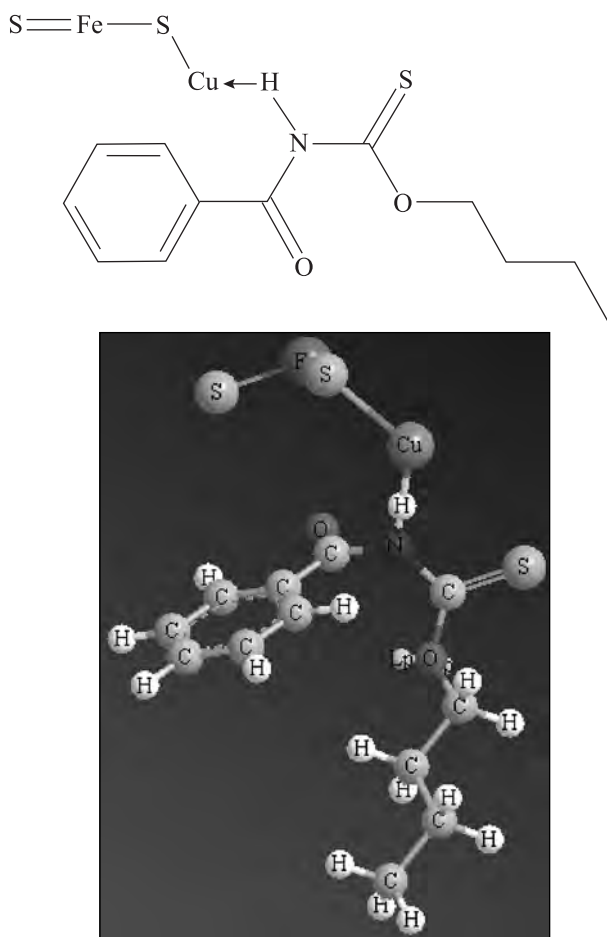
3D-модель позволяет получить ряд стереохимических параметров (длины и углы связи, двугранные углы), которые являются предметом отдельного рассмотрения.

2. Связывание собирателя с атомами кластера осуществлялось с использованием реакции присоединения.

На рис. 6 и 7 показано прикрепление О-бутил-



**Рис. 6.** Схема прикрепления О-бутил-N-этилтиокарбамата (БЭТК) к пириту и его 3D-модель



**Рис. 7.** Схема прикрепления О-бутил-N-бензоилтиокарбамата (ББТК) к халькопириту и его 3D-модель

N-этилтиокарбамата (БЭТК) к пириту и О-бутил-N-бензоилтиокарбамата (ББТК) к халькопириту.

Были созданы и детально изучены комплексы металлов с тиокарбаматами. Установлено преимущественное образование тиокарбаматов меди, чем тиокарбаматов железа.

В табл. 3 показаны величины ПОАС для исследованных кластеров минералов и различных тиокарбаматов.

При тиокарбамате  $C_4H_9OCSNC_2H_5$  значение ПОАС для пирита составляет  $-1,3121$  эВ, что больше, чем для халькопирита с О-изопропилэтилтиокарбаматом ( $-1,41106$  эВ), и наблюдается определенная селективность. При тиокарбамате  $C_4H_9OCSNCO_6H_5$  ПОАС для пирита меньше, чем для медных минералов, т.е. имеет место высокая активность взаимодействия.

Для медных минералов ковеллина и халькопирита наблюдаются дополнительные свободные орбитали ALPHA SOMO LUMO, BETA SOMO LUMO. Эти минералы могут не только принимать электроны с атомов серы собирателя, но и передавать их на орбитали ALPHA SOMO LUMO, BETA SOMO LUMO.

Для халькопирита с прикрепленным тиокарбаматом к атому железа ПОАС составляет  $-1,19027$  эВ, т.е. атомы железа халькопирита так же активно взаимодействуют с тиокарбаматом, как и атомы меди.

Для борнита ПОАС соответствует, эВ:



Известно, что наиболее эффективно тиокарбаматы применяются в процессе селекции или в качестве дополнительных собирателей совместно с ксантогенатами и дитиофосфатами. Поэтому были изучены бинарные собиратели в системе бутилКх + БЭТК, БЭТК + БЭТК и дибутилДТФН + БЭТК. На рис. 8 показаны схемы их прикрепления одновременно к атомам меди и железа халькопирита.

Для  $S_2Fe + \text{бутилКхCu} + \text{БЭТК}$  наблюдается перенос электронной плотности с атома железа на атом серы. Заряд на атоме Fe увеличивается до  $1,015681$  е, атоме Cu — до  $0,467313$  е и атоме S — до  $-0,798918$  е.

Таблица 3

Значения ПОАС для исследованных кластеров минералов и различных тионокарбаматов

| $E_{\text{кмпл}}, \text{эВ}$                                                                                 | $E_{\text{кл}}, \text{эВ}$ | $E_{\text{сбр}}, \text{эВ}$            | $E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}}, \text{эВ}$ | ПОАС, эВ<br>$E_{\text{кмпл}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{сбр}})$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b><math>\text{FeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSNC}_2\text{H}_5</math></b>                              |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –2470,41071<br>HOMO LUMO<br>–7,925<br>–1,319                                                                 | –748,06866                 | –1721,03001                            | –2469,0986                                  | –1,3121                                                          |
| <b><math>\text{FeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSNCOC}_6\text{H}_5</math></b>                            |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –3380,73579<br>HOMO LUMO<br>–8,830<br>–1,951                                                                 | –748,06866                 | –2629,98998                            | –3378,05864                                 | –2,67715                                                         |
| <b><math>\text{CuFeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSNC}_2\text{H}_5</math></b>                            |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –3148,98984<br>ALPHA SOMO LUMO<br>–8,796<br>–1,541<br>BETA SOMO LUMO<br>–8,959<br>–1,244                     | –1427,27287                | –1721,03001<br>(–1721,02744)           | –3148,3028<br>(–3148,30031)                 | –0,687<br>(–0,68953)                                             |
| <b><math>\text{CuFeS}_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OCSNCOC}_6\text{H}_5</math></b>                          |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –4056,32153<br>ALPHA SOMO LUMO<br>–8,767<br>–2,248<br>(59 e)<br>BETA SOMO LUMO<br>–8,854<br>–1,139<br>(58 e) | –1427,27287                | –2629,98998                            | –4057,26285                                 | +0,94132                                                         |
| <b><math>\text{CuFeS}_2 + \text{О-изопропилэтилтионокарбамат}</math></b>                                     |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –2999,89217<br>ALPHA SOMO LUMO<br>–8,742<br>–1,700<br>BETA SOMO LUMO<br>–9,021<br>–1,700                     | –1427,27287                | –1571,20824                            | –2998,48111                                 | –1,41106                                                         |
| <b><math>\text{S}_2\text{Fe} + \text{бутилКхCu} + \text{БЭТК}</math></b>                                     |                            |                                        |                                             |                                                                  |
| –4548,20518<br>ALPHA SOMO LUMO<br>–8,493<br>–2,023<br>(70 e)<br>BETA SOMO LUMO<br>–8,547<br>–1,639<br>(69 e) | –1427,27287                | –1721,03001<br>–1397,6979<br>3118,7279 | –4546,00077                                 | –2,20441                                                         |

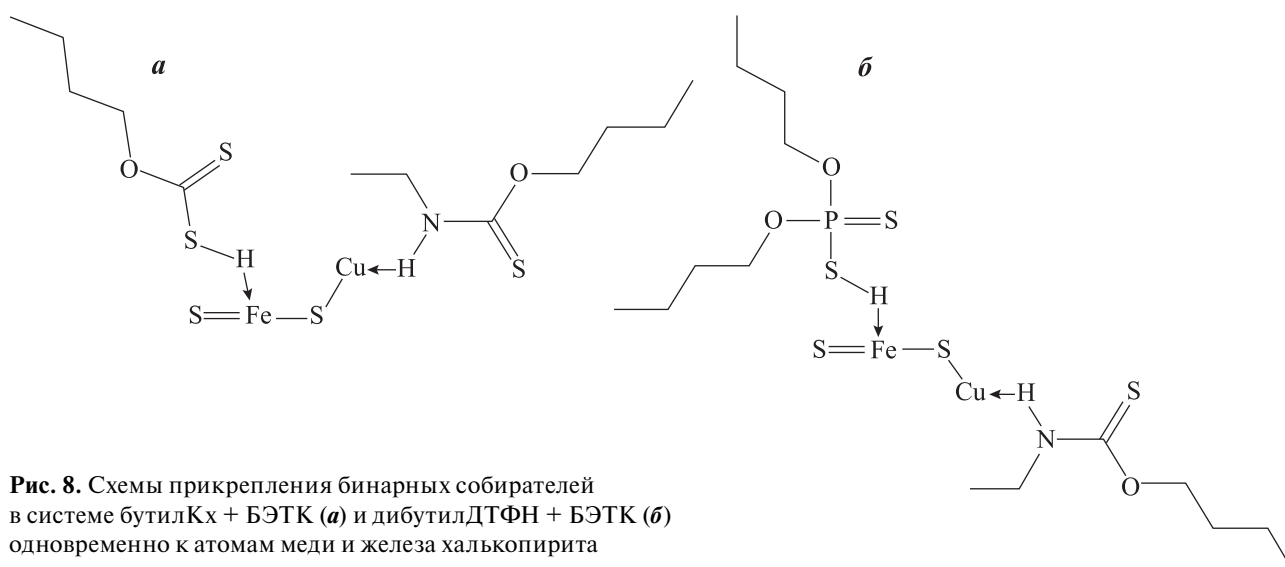
Один атом серы несет положительный заряд +0,003941 е. Заряды на атомах серы можно классифицировать следующим образом:

I группа — около –0,305141 е;

II группа — около –0,423353 е;

III группа — от –0,530860 до +0,798918 е.

Заселенность *D*-орбиталей увеличивается в следующем порядке  $\text{S} > \text{Fe} > \text{Cu}$ . Сумма зарядов на сере бутилКх составила –0,309082 е, ПОАС = –2,20441 эВ — самый значительный показатель на халькопирите при закреплении бутилового ксантогената и тионокарбамата.



**Рис. 8.** Схемы прикрепления бинарных собирателей в системе бутилКх + БЭТК (**а**) и дибутилДТФН + БЭТК (**б**) одновременно к атомам меди и железа халькопирита

В случае тионоккарбамата, прикрепленного к железу халькопирита, ван-дер-ваальсово взаимодействие (1,4 ВДВ) составило 8,709, диполь/диполь —  $-1,0018$ , а общая энергия —  $8,0839$  ккал/моль.

Для  $S_2Fe$  + дибутилДТФНСу + БЭТК наблюдается перенос электронной плотности с атома железа на атом серы. Заряд на атоме Fe увеличивается до  $0,612905$  е, атоме Cu — до  $0,528609$  е, а на атоме S — до  $0,719574$  е. Группы зарядов на атомах серы выглядят следующим образом:

I группа — от  $0,03413$  до  $0,03430$  е;

II группа —  $0,09087$  е;

III группа — от  $-0,499552$  до  $-0,719574$  е.

Заселенность D-орбиталей увеличивается в ряду  $S > P > Fe > Cu$ . Заряд на атоме фосфора положительный и равен  $0,175084$  е. Сумма зарядов на сере дибутилДТФН составила  $-0,097711$  е, т.е. меньше в 3,1632 раза, чем у бутилКх.

Было вычислено значение ПОАС циклического пирита и халькопирита:

для  $Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHC_2H_5$  оно составило  $-1,1616$ , для  $Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  равно  $-123,851$ ;

для  $Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHC_2H_5$  равно  $+1,015$ ;

для  $Cu_2Fe_2S_4 + C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  равно  $-123,309$ .

При тионоккарбамате  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  величина ПОАС для пирита практически одинакова, как и для медных минералов. При прикреплении 2 молекул  $C_4H_9OCSNHC_2H_5$  к циклическому халькопириту ПОАС практически не изменился ( $+1,05149$  эВ), хотя общая энергия возросла и составила  $-6296,84684$  эВ, НОМО LUMO от  $-7,408$  до  $-1,557$ , т.е. практически на величину общей энергии

дополнительной прикрепленной одной молекулы тионоккарбамата. Ван-дер-ваальсово взаимодействие (1,4 ВДВ) составило значительную величину  $17,0150$  ккал/моль, диполь/диполь —  $1,9633$  и общая энергия —  $13,6586$  ккал/моль.

Тионоккарбамат  $C_4H_9OCSNHCOC_6H_5$  более активен, чем тионоккарбамат  $C_4H_9OCSNC_2H_5$ , и, соответственно, менее селективен. Заселенность для атомов меди d-Рор составляет  $9,99871$ , что значительно больше, чем для атомов железа (d-Рор =  $6,07364$ ). Это и является основной причиной лучшего взаимодействия кластеров минералов меди с тионоккарбаматами.

## Заключение

Установлено, что наиболее эффективно и выгодно взаимодействие тионоккарбаматов по бидентатной схеме с сохранением связи азота с водородом.

Для кластеров медных минералов — ковеллина, халькопирита и борнита — наблюдаются дополнительные занятые орбитали ALPHA SOMO LUMO и BETA SOMO LUMO. Эти минералы могут не только принимать электроны с атомов серы собирателя, но и передавать их на указанные дополнительные орбитали.

При взаимодействии тионоккарбаматов с халькопиритом участвует различное количество электронов: от 46—45 до 62—61 е.

Наибольшую селективность показал тионоккарбамат  $C_4H_9OCSNC_2H_5$ ; для него ПОАС составляет от  $-0,687$  до  $-1,3121$  эВ, а максимальная флотационная активность присуща тионоккарбамату

$C_4H_9OCSNCO_6H_5$ : его величина ПОАС составляет от  $-120,1243$  до  $-123,851$  эВ, что подтверждено практикой использования этих реагентов при флотации сульфидно-окисленных руд.

## Литература

1. Богданов О.С., Вайншенкер И.А., Елисеева Е.Н., Поднек А.К. Изучение механизма действия производных тионокарбаматов при флотации сульфидов. Ч. 1. Исследования по теории и технологии обогащения руд цветных металлов // Обогащение руд цветных металлов. 1974. No. 141. С. 3—26.
2. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. М.: Недра, 1986.
3. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Пуцук Б.Т., Алексейчук Д.А. Исследование селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматами // ФТПРПИ. 2010. No. 3. С. 105—114.
4. Rao S. Ramachandra. Surface chemistry froth flotation. Vol. 2. Reagent and Mechanism. 2-nd ed. Kluwer Academic, Plenum Publ.
5. Недосекина Т.В., Глембоцкий А.В., Бехтле Г.А., Новгорова Э.Э. О механизме действия сочетания тионокарбаматов с ксантогенатом при флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд // Цвет. металлы. 1968. No. 10. С. 45—49.
6. Рябой В.И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. 2008. No. 6. С. 24—30.
7. Рябой В.И. Создание и применение более эффективных реагентов на основе физико-химических представлений // Обогащение руд. 2002. No. 1. С. 19—23.
8. Рябой В.И. О возможности образования дативной  $\pi$ -связи при взаимодействии тионокарбаматов с медью и халькопиритом // Журн. физ. химии. 1981. Т. 4. No. 4. С. 56—58.
9. Mielczarski J.A., Yoon R.H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate. Pt. 2. On cuprous sulfide // Langmuir 1991. No. 7. P. 101—108.
10. Соложенкин П.М., Швенглер Ф.А., Копица Н.А., Иванов А.В., Семенов Е.С., Комаров Ю.И. Синтез и изучение комплексов меди с О-бутил-N-метилтиокарбаматом // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. No. 4. С. 869—900.
11. Pradip Beena Rai. Molecular modeling and rational design of flotation reagents // Int. J. Miner. Process. 2003. No. 72. P. 95—110.
12. Beena Rai (Ed.). Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials. Boca Raton (USA): CRC Press, Taylor&Francis Group, 2012.
13. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tagen Dai, Liuyin Xia. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations // Mineral Eng. 2008. No. 21. P. 1650—1654.
14. Guangyi Liu, Yongquan Wang, Lu Yuan, Zhenghe Xu, Yiping Lu, Hongbo Zeng, Hong Zhong. A DFT on the flotation performance of thiol collectors for copper sulfide flotation // Books of Abstracts of XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24—28, 2012). Vol. 2. P. 02947—02958.
15. Porento M., Hirva P. Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions // Theor. Chem. Acc. 2002. No. 107. P. 200—205.
16. Porento M., Hirva P. A theoretical study on the interaction of sulfhydryl surfactants with a covellite (001) surface // Surf. Sci. 2004. No. 555. P. 75—82.
17. Реутов О.А., Курц А.П., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
18. Solozhenkin P.M., Solozhenkin O.I., Krausz S. // Books of Abstracts of XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012 (New Delhi, India, Sept. 24—28, 2012). Vol. 2. P. 638.
19. Соложенкин П.М. Создание прототипов сульфидных минералов и взаимодействие их с реагентами в процессе флотации и выщелачивания руд, квантово - механическим методом // Тр. Междунар. науч. симп. «Неделя горняка 2013». М.: Горная книга, 2013. No. 1. С. 397—424.
20. Соложенкин П.М. Молекулярное моделирование тионокарбаматов и их взаимодействие с матрицами медных минералов и пирита // Обогащение руд. 2014. No. 4. С. 38—44.
21. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997.

## References

1. Bogdanov O.S., Vajnshenker I.A., Eliseeva E.N., Podnek A.K. Izuchenie mekhanizma dejstviya proizvodnykh tionokarbamatov pri flotacii sulfidov [Study of the mechanism of action derivative thionocarbamate at flotation sulfides]. Pt. 1. Issledovaniya po teorii i tekhnologii obogashheniya rud cvetnykh metallov [Research on the theory and technology of enrichment of ores of non-ferrous metals]. Obogashhenie rud tsvetnykh metallov. 1974. No. 141. P. 3—26.
2. Han G.A., Gabrielova L.I., Vlasova N.S. Flotacionnye rea-

- genty i ikh primenenie [Flotation reagents and their application]. Moscow: Nedra, 1986.
3. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Puncukova B.T., Alekseychuk D.A. Issledovanie selektivnosti dejstviya sochetanii ksantogenata i ditiofosfata s tionokarbamatami [Research of selectivity of action a combination xanthenes and dithiophosphate with thionocarbamate]. *FTPRPI*. 2010. No. 3. P. 105—114.
  4. Rao S. Ramachandra. Surface chemistry froth flotation. Vol. 2. Reagent and Mechanisme. 2-nd ed. Kluwer Academic, Plenum Publ.
  5. Nedosekina T.V., Glembockij A.V., Bextle G.A., Novgorodova E.E. O mekhanizme dejstviya sochetaniya tionokarbamatov s ksantogenatom pri flotacii medno-molibdenovykh pirtsoderzhashhikh rud [About the mechanism of action of a combination thionocarbamate with xanthenes at flotation copper-molybdenum pyrite bearing of ores]. *Tsvet. metally*. 1968. No. 10. P. 45—49.
  6. Ryaboj V.I. O poverxnostnykh reakciyakh flotoreagentov s mineralami na osnove ikh donorno-akceptornogo vzaimodejstviya [About superficial reactions flotation reagents with minerals on the basis of them donor-acceptor of interaction]. *Obogashhenie rud*. 2008. No 6. P. 24—30.
  7. Ryaboj V.I. Sozdanie i primenenie bolee effektivnykh reagentov na osnove fiziko-khimicheskikh predstavlenii [Creation and application more effective flotation reagents on a basis physical-chemical representation]. *Obogashhenie rud*. 2002. No. 1. P. 19—23.
  8. Ryaboj V.I. O vozmozhnosti obrazovaniia dativnoj  $\pi$ -svyazi pri vzaimodejstvii tionokarbamatov s medyu i khalkopiritom [About an opportunity formation dativnoi  $\pi$ -band at interaction thionocarbamate with copper and chalcopyrite]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1981. Vol. 4. No. 4. P. 56—58.
  9. Mielczarski J.A., Yoon R.H. Spectroscopic studies of the structure of the adsorption layer of thionocarbamate. Pt. 2. On cuprous sulfide. *Langmuir*. 1991. No. 7. P. 101—108.
  10. Solozhenkin P.M., Shvengler F.A., Kopicya N.I., Ivanov A.V., Semenov E.S., Komarov Ya.I. Sintez i izuchenie kompleksov medi s O-butil-N-metiltiokarbamatom [Synthesis and study of complexes copper with O-butyl-N-methyl thionocarbamate]. *Doklady AN SSSR*. 1982. Vol. 264. No. 4. P. 869—900.
  11. Pradip Beena Rai. Molecular modeling and rational design of flotation reagents. *Int. J. Miner. Process*. 2003. No. 72. P. 95—110.
  12. Beena Rai (Ed.). Molecular modeling for the design of novel performance chemicals and materials. Boca Raton (USA): CRC Press, Taylor&Francis Group, 2012.
  13. Guangyi Liu, Hong Zhong, Tegen Dai, Liuyin Xia. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations. *Mineral Eng*. 2008. No. 21. P. 1650—1654.
  14. Guangyi Liu, Yongquan Wang, Lu Yuan, Zhenghe Xu, Yiping Lu, Hongbo Zeng, Hong Zhong. A DFT on the flotation performance of thiol collectors for copper sulfide flotation. In: *Books of Abstracts XXVI Int. Mineral Process. Congr. IMPC-2012* (New Delhi, India, Sept. 24—28. 2012). Vol. 2. P. 02947—02958.
  15. Porento M., Hirva P. Theoretical studies on the interaction of anionic collectors with  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. *Theor. Chem. Acc*. 2002. No. 107. P. 200—205.
  16. Porento M., Hirva P. A theoretical study on the interaction of sulfhydryl surfactants with a covellite (001) surface. *Surf. Sci*. 2004. No. 555. P. 75—82.
  17. Reutov O.A., Kurc A.P., Butin K.P. Organicheskaya khimiya [Organic chemistry. Pt.1]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanij, 2005.
  18. Solozhenkin P.M., Solozhenkin O.I., Krausz S. In: *Books of Abstr. of XXVI Int. Mineral Process. Congress IMPC-2012* (New Delhi, India, Sept, 24—28. 2012). Vol. 2. P. 638.
  19. Solozhenkin P.M. Sozdanie prototipov sulfidnykh mineralov i vzaimodejstvie ikh s reagentami v processe flotacii i vyshhelachivaniya rud, kvantovo-mekhanicheskim metodom [Creation of the prototypes sulfides of minerals and interaction them with reagents in process flotation and leaching of ores by quantum-mechanical method]. In: *Trudy mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma «Nedelya gornyaka 2013»* [Proc. Int. Sci. Symp. «Miner's Week 2013»]. Moscow: Gornaya kniga, 2013. No. 1. P. 397—424.
  20. Solozhenkin P.M. Molekulyarnoe modelirovanie tionokarbamatov i ikh vzaimodejstviya s matricami mednykh mineralov i pirita [Molecular modeling thionocarbamates and their interaction with matrixes of copper minerals and pyrate]. *Obogashhenie rud*. 2014. No. 4. P. 38—44.
  21. Minkin V.I., Simkin B. Ya., Minyaev P.M. Teoriya stroeniya molekyl [The theory structure the molecule]. Rostov-na-Donu, 1997.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

© 2016 г. **А.Н. Ефремов, В.А. Хохлов, С.В. Исупов, Ю.П. Зайков**

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 18.05.15 г., доработана и подписана в печать 30.06.15 г.*

Методом математического моделирования изучено влияние состава расплавленного электролита и геометрической конфигурации электролизера с жидкометаллическими свинцовыми электродами на пространственное распределение постоянного тока и температуры в аппарате типа «тигель в тигле», рассмотренном в качестве прототипа устройства для переработки отработавшего ядерного топлива. Показано, что рассчитанные по модели параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** моделирование, электрическое поле, тепловое поле, рафинирование, жидкометаллические электроды.

**Ефремов А.Н.** — мл. науч. сотрудник лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: alexandr\_efremoff@mail.ru.

**Хохлов В.А.** — докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН, проф. кафедры неорганической химии УрФУ (420002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: vladkhokh@mail.ru.

**Исупов С.В.** — мл. науч. сотрудник лаборатории расплавленных солей ИВТЭ УрО РАН. E-mail: isupov.s.v@mail.ru.

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ, науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

**Для цитирования:** Ефремов А.Н., Хохлов В.А., Исупов С.В., Зайков Ю.П. Моделирование электрических и тепловых полей в электролизере с жидкометаллическими электродами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 14—20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-14-20.

*Efremov A.N., Khokhlov V.A., Isupov S.V., Zaikov Yu.P.*

### Electric and thermal field modeling in electrolyzer with liquid metal electrodes

The paper uses mathematical modeling to study the influence of molten electrolyte composition and the geometric configuration of the electrolyzer with liquid metal lead electrodes on the spatial distribution of DC and the temperature in the «crucible in crucible» type apparatus considered as a prototype of the device for reprocessing of spent nuclear fuel. It is shown that the calculated model parameters are in good agreement with the experimental data.

**Keywords:** modeling, electric field, thermal field, refining, liquid metal electrodes.

**Efremov A.N.** — Junior Researcher of Radiochemistry laboratory, IHTe UrB RAS (620219, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: alexandr\_efremoff@mail.ru.

**Khokhlov V.A.** — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Major Researcher of Laboratory of molten salts, IHTe UrB RAS, Prof. of Department of inorganic chemistry, Ural Federal University (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: vladkhokh@mail.ru.

**Isupov S.V.** — Junior Researcher of Laboratory of molten salts, IHTe UrB RAS. E-mail: isupov.s.v@mail.ru.

**Zaikov Yu.P.** — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Research Supervisor of IHTe UrB RAS, Head of Department «Technology of electrochemical productions», UrFU. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

**Citation:** Efremov A.N., Khokhlov V.A., Isupov S.V., Zaikov Yu.P. Modelirovanie elektricheskikh i teplovykh polей v elektrolizere s zhidkometallicheskimy elektrodami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 14—20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-14-20.

## Введение

Для решения вопросов по созданию замкнутого топливного цикла при разработке атомных реакторов на быстрых нейтронах рассматривается перспективная пироэлектрохимическая технология регенерации ядерного топлива после извле-

чения его из реактора, которая осуществляется в электролизерах с расплавленными солевыми электролитами и жидкометаллическими электродами [1—6]. В качестве электролитов рекомендуются термо- и радиационно-стойкие галогенидные рас-

плавов, а для изготовления электродов могут использоваться такие металлы, как Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, Ga, а также их сплавы [5–8]. Эти металлы имеют относительно невысокую температуру плавления и во время электролиза будут находиться в жидком состоянии под слоем солевого расплава. При этом на аноде происходит растворение актинидов (уран, плутоний и т.д.), а на катоде — их осаждение, остальные примеси остаются в анодном сплаве.

При правильно подобранных режимах электролитического процесса и знании термодинамики образования сплавов металлов (выделяющихся на катоде) с материалом электрода можно достичь высоких коэффициентов разделения близких по потенциалам выделения металлов, например актинидов и лантанидов. Из научно-технической литературы известно, что в качестве перспективных устройств для электрохимической переработки таких материалов преимущественно рассматриваются конструкции типа «тигель в тигле» [9–12]. Однако даже при использовании жидкометаллических электродов исключить неравномерное распределение тока на их поверхности, как и в случае с твердыми металлическими электродами, не удастся.

В работе [13] показано, что реальная (экспериментально измеренная) плотность тока на различных участках свинцового анода может отличаться более чем в 2 раза от средней, рассчитанной по общей площади его поверхности. Это оказывает влияние на тепло- и массоперенос как в расплавленных солевых электролитах, так и в жидкометаллических электродах. Неравномерное распределение тока по поверхности жидкометаллических электродов необходимо учитывать и при выборе оптимальных технологических параметров электролитического процесса, а также при разработке новых конструкций электролизеров, для того чтобы добиться высоких коэффициентов разделения близких по свойствам металлов.

Экспериментальное изучение процессов тепло-, массо- и электропереноса в описанных выше устройствах является непростой задачей, особенно при работе с агрессивными расплавленными солями и радиоактивными веществами. Это осложняет детальное исследование и определение параметров этих процессов для поиска оптимальных электрохимических режимов, поскольку требует проведения большого числа трудоемких экспериментов, что существенно увеличивает время разработки и создания новых технологий [14]. Очевидными преимуществами при выборе оптимальных техно-

логических параметров многофакторного электролитического процесса обладают методы математического моделирования электрических и тепловых полей при помощи прикладных пакетов компьютерных программ с последующей экспериментальной верификацией проведенных расчетов.

В данной работе представлены результаты математического моделирования электрических и тепловых полей как функций состава электролита и геометрии электрохимической ячейки в электролизере типа «тигель в тигле» с расплавом KCl—PbCl<sub>2</sub> и свинцовыми электродами, рассмотренном в качестве прототипа устройства для пироэлектрохимической переработки техногенного сырья. Проведено сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными [13].

## Методика исследований

### Основные уравнения электропроводности и теплопроводности

Для создания математической модели, описывающей электрические и тепловые поля в электролизере с жидкометаллическими электродами, использованы приведенные ниже уравнения электро- и теплопроводности [14–16].

#### Электрическое поле

Электрическое поле в проводящей среде при прохождении постоянного тока описывается согласно первому закону Кирхгофа и закону Ома с помощью следующего уравнения [15]:

$$\operatorname{div}(\lambda \nabla \varphi) = 0, \quad (1)$$

где  $\varphi$  — потенциал, В;  $\lambda$  — симметричный тензор электропроводности, который для изотропного проводника тока можно записать в виде

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где  $\lambda = f(T)$  — зависящая от температуры удельная электрическая проводимость, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

Для изотропного неоднородного проводника или проводника с переменным температурным полем  $T(x, y, z) \neq \text{const}$  уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0. \quad (3)$$

Для получения однозначного решения уравнения (3) были заданы следующие граничные условия:

- на наружной концевой поверхности катодного токоподвода задан потенциал  $\varphi = 0$ ;
- на наружной поверхности анодного токоподвода задан ток  $I = 23,2$  А с учетом геометрических размеров ячейки;
- на границе с диэлектриком отсутствует ток по нормали к поверхности:

$$\lambda_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} l_x + \lambda_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} l_y + \lambda_z \frac{\partial \varphi}{\partial z} l_z = 0. \quad (4)$$

### Температурное поле

Уравнение теплопроводности для нестационарной задачи имеет вид [16]

$$\operatorname{div}(k \nabla T) + Q = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (5)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6)$$

где  $T$  — температура, К;  $k_x, k_y, k_z$  — коэффициенты теплопроводности в направлении осей  $X, Y, Z$ , зависящие от температуры, Вт/(м·К);  $\rho$  — плотность материала, кг/м<sup>3</sup>;  $c$  — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $t$  — время, с;  $Q$  — тепло, Вт/м<sup>3</sup>, которое выделяется при прохождении электрического тока и выражается следующим образом:

$$Q = \lambda_x H_x^2 + \lambda_y H_y^2 + \lambda_z H_z^2 = \\ = \lambda_x \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \lambda_y \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \lambda_z \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2. \quad (7)$$

При определении температурного поля в лабораторной ячейке решалась стационарная задача, поэтому правая часть уравнений (5) и (6) равна нулю. Для оценки стационарного температурного поля по формуле (6) необходимо задать граничные условия:

- на поверхности анодного стакана температура соответствует температуре варианта расчета

$$T = f(x, y, z) = \text{const}; \quad (8)$$

- на поверхности, контактирующей с атмосферой, задан конвективный и лучистый теплообмен, т.е.

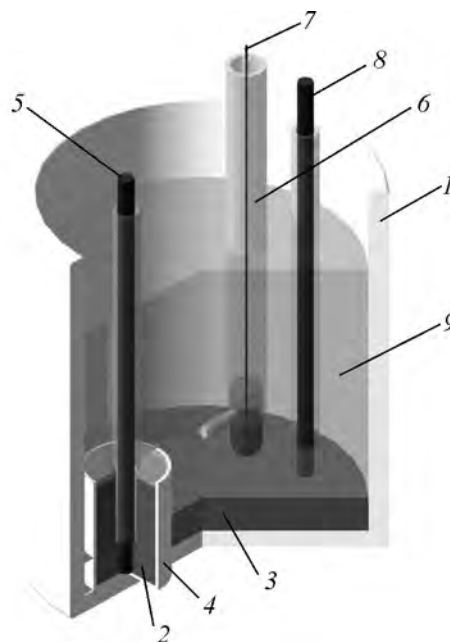
$$-\left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} l + k_y \frac{\partial T}{\partial y} m + k_z \frac{\partial T}{\partial z} n \right) = \\ = h(T - T_\infty) + \varphi \varepsilon c_0 (T^4 - T_\infty^4), \quad (9)$$

где  $h$  — коэффициент конвективного теплообмена, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $T_\infty$  — температура окружающей среды;  $\varphi$  — угловой коэффициент излучения;  $\varepsilon$  — степень черноты;  $c_0 = 5,6687 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>) — коэффициент излучения абсолютно черного тела;  $l, m, n$  — площади контактирующей поверхности, м<sup>2</sup>.

### Постановка задач и исходные данные для моделирования

В работе исследовано влияние добавки оксида свинца (II) в электролит KCl—PbCl<sub>2</sub>, уровней катодного и анодного металлов, а также расположения катодного тигля на пространственное распределение постоянного тока и температуры в электролизере типа «тигель в тигле» с жидкометаллическими свинцовыми электродами, рассмотренном в качестве типичного устройства для пирроэлектростимуляционной переработки отработанного ядерного топлива.

Конструкция электролизера представлена на рис. 1. Физико-химические данные для электролита, электродов и конструкционных материалов, необходимых для расчетов, описаны в работах [17–23].



**Рис. 1.** Лабораторная ячейка с жидкометаллическими электродами из свинца

1 — анодный стакан из электрокорунда; 2 — катодный свинец С1; 3 — анодный свинец С1; 4 — катодный тигель из электрокорунда; 5 — катодный токоподвод; 6 — свинцовый зондовый электрод; 7 — молибденовая проволока; 8 — анодный токоподвод; 9 — электролит

## Метод решения дифференциальных уравнений

Дифференциальные уравнения в частных производных электрического и температурного полей решались методом конечных элементов с помощью коммерческого пакета программы ANSYS.

## Результаты моделирования

В ходе математического моделирования получен большой объем данных по распределению плотности тока и температуры в электролизере на поверхности жидкометаллических электродов и в объеме электролита. На рис. 2 и 3 в графическом виде приведены некоторые из них. В качестве электролита использована эквимольная смесь хлоридов свинца и калия (50:50 мол. %), электроды — жидкометаллический свинец С1, уровень электролита — 30 мм, уровни катодного и анодного металлов — 30 и 10 мм соответственно.

Результаты расчетов показали, что электролит перегревается за счет выделения джоулева тепла

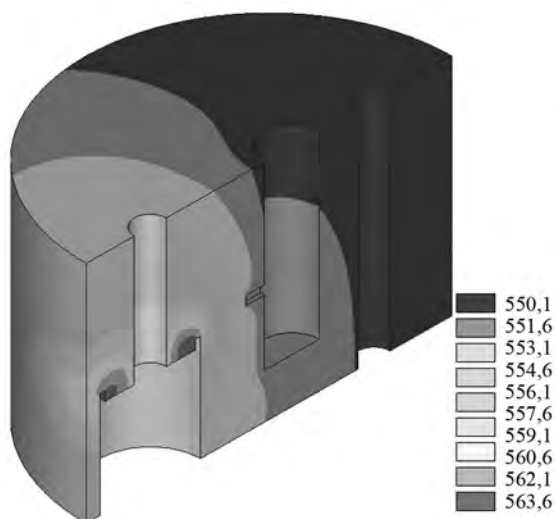


Рис. 2. Температурное поле (°C) электролита



Рис. 3. Распределение плотности тока (А/см<sup>2</sup>) вдоль поверхности металл—электролит

на 13,6 град над поверхностью катодного свинца из-за очень высокой плотности тока (см. рис. 2). Перерасчет электрического поля с учетом результатов расчета температурного поля показал, что напряжение в ячейке уменьшилось на 331 мВ из-за увеличения температуры электролита и электропроводности.

## Влияние состава электролита

При изучении влияния состава электролита были выявлены следующие особенности изменения температуры и плотности тока.

- При введении в электролит добавки оксида свинца (II) область повышенной плотности тока на поверхности жидкометаллического электрода сужается, и максимальная плотность тока (0,94 А/см<sup>2</sup>) реализуется на расстоянии 0—2 см от стенки катодного тигля. При расчете температурного поля выявлено, что максимальный градиент температур наблюдается на высоте 0,5—1,0 см над кромкой катодного тигля и составляет 45 град.

- С введением в электролит KCl—PbCl<sub>2</sub> добавки 5,0 мас. % LiCl максимум анодной плотности тока, реализуемый вблизи стенки катодного тигля, уменьшился с 0,9 до 0,75 А/см<sup>2</sup>, а линии тока распределяются более равномерно. Это привело к снижению градиента температур по высоте электролита над краем катода. Максимальная температура составила 833 К над краем катодного тигля.

- С увеличением концентрации хлорида лития до 10,0 мас. % максимум анодной плотности тока снизился с 0,9 до 0,65 А/см<sup>2</sup> по сравнению с электролитом без добавки, т.е. приблизительно на 35 %. Температурное поле было идентично предыдущему варианту с добавкой 5 мас.% LiCl.

## Влияние уровней катодного и анодного металлов

При изучении влияния уровня катодного металла рассмотрено три варианта: 10, 20 и 30 мм при постоянном уровне анодного металла 10 мм.

Снижение уровня катодного металла с 30 до 10 мм привело к увеличению неравномерности распределения плотности тока вдоль поверхности анода. В рассматриваемой конструкции максимальная плотность тока в анодной части возросла на 3,9—5,7 %, а максимальная температура в электролите увеличивалась на 47,6 град. В горизонтальном сечении над катодным стаканом максимальная плотность тока, наоборот, снизилась на 5,2 %.

Исследование влияния уровня анодного металла на распределение электрического и теплового полей проведено при высоте катодного свинца 30 мм. Установлено, что повышение уровня анодного металла с 10 до 30 мм приводит к существенному увеличению неравномерности распределения плотности тока на поверхности анода.

### Влияние расположения катодного тигля

В одном из вариантов расчета катодный тигель устанавливался по центру анодного стакана, в отличие от предыдущих экспериментов, где он располагался у стенки анодного стакана.

Результаты расчетов показали, что такая геометрическая конфигурация электролизера позволила существенно снизить неравномерность распределения тока. Также наблюдались уменьшение максимальных плотностей тока на поверхности анода на 14–16 % и снижение напряжения в ячейке на 10,0 %.

На рис. 4 и 5 представлены результаты расче-

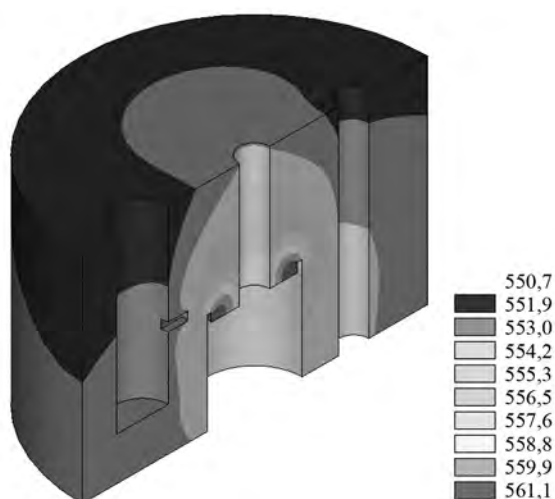


Рис. 4. Температурное поле ( $^{\circ}\text{C}$ ) лабораторной ячейки и электролита при расположении катодного тигля в центре

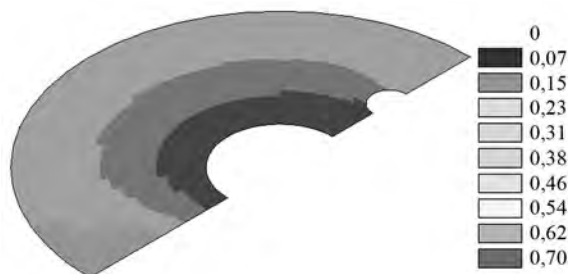


Рис. 5. Распределение плотности тока ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) в объеме электролита в сечении на границе металл—электролит при расположении катодного тигля в центре

тов температурного поля и распределения плотности тока в объеме электролита для данного варианта.

### Обсуждение результатов

В работах [13, 24] описаны эксперименты по влиянию температуры, состава электролита, а также уровней катодного и анодного металлов на распределение плотности тока по поверхности жидкометаллического анода в электролизере типа «тигель в тигле» для рафинирования свинца.

Расчетные и экспериментальные кривые распределения плотности тока по поверхности жидкометаллического анода для всех рассмотренных случаев имеют схожий характер. В качестве примера на рис. 6 представлены в сравнении расчетные и экспериментальные данные [13] для варианта с добавкой в электролит 5 мас.% LiCl. Видно, что результаты моделирования и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой в интервале от пиковых значений анодной плотности тока до ее величины у дальней стенки анодного тигля. Модель не описывает лишь область вблизи стенки катодного тигля, где возникает так называемая застойная зона. Данное явление может быть объяснено с точки зрения физико-химической гидродинамики [25].

Результаты работы показали, что для достижения более равномерного распределения тока и меньшего расхода электроэнергии в конструкции электролизера необходимо предусмотреть коаксиальное расположение тиглей с жидкометаллическими электродами.

Во всех рассмотренных вариантах полученные в ходе математического моделирования резуль-

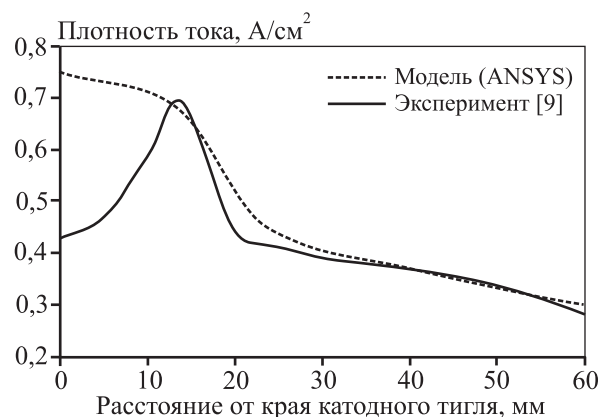


Рис. 6. Распределение плотности тока вдоль поверхности жидкометаллического анода для варианта с добавкой в электролит 5 мас.% LiCl

таты хорошо согласуются с экспериментальными данными [13, 24]. Это дает основание полагать, что созданная модель может быть применена к другим электролитическим системам с жидкометаллическими электродами, в частности рекомендуемым для регенерации отработавшего ядерного топлива.

## Заключение

Проведено математическое моделирование электрических и тепловых полей в электролизере с жидкометаллическими электродами, по результатам которого установлено следующее:

— при введении добавки оксида свинца (II) область повышенной плотности тока на поверхности жидкометаллического электрода сужается, а максимальная плотность тока увеличивается;

— с повышением концентрации хлорида лития максимум анодной плотности тока падает по сравнению с электролитом без добавки;

— при снижении уровня катодного металла наблюдаются незначительное возрастание неравномерности распределения плотности тока вдоль поверхности анода и увеличение максимальной температуры в электролите на 47,6 град;

— повышение уровня анодного металла приводит к существенному росту неравномерности распределения плотности тока на поверхности анода и увеличению площади анода с плотностью тока менее среднегеометрической.

Результаты математического моделирования во всех случаях хорошо согласуются с экспериментальными данными в области от пиковых значений плотности тока до крайней точки анодной поверхности. Их расхождения с экспериментальными данными не превышают 3 %. Однако они не описывают явления возникновения застойной зоны вблизи кромки катодного тигля, которое может быть объяснено с точки зрения физико-химической гидродинамики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ  
ГК № 14.607.21.0084 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0084).*

## Литература

1. Sakamura Y., Shirai O., Iwai T., Suzuki Y. Distribution behavior of plutonium and americium in LiCl—KCl eutectic. Liquid cadmium systems // J. Alloys and Compounds. 2001. Vol. 321. P. 76—83.
2. Hebditch D., Hanson B., Lewin R., Beetham S., Jenkins J., Sims H. Electrorefining of uranium and electro partitioning of U, Pu, Am, Nd and Ce // Proc. of Global 2003 (New Orleans, LA, November 16—20, 2003). P. 1574—1581.
3. Satoh T., Iwai T., Arai Y. Electrolysis of burn up-simulated uranium nitride fuels in LiCl—KCl eutectic melts // J. Nucl. Sci. Technol. 2009. Vol. 46. P. 557—563.
4. Song K., Lee H., Hur J., Kim J., Ahn D., Cho Y. Status of pyroprocessing technology development in Korea // Nucl. Eng. Technol. 2010. Vol. 42. P. 131—144.
5. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle // Proc. Chem. 2012. Vol. 7. P. 772—778.
6. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the  $U^{3+}/U$  couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl—KCl eutectic melts // Anal. Sci. 2001. Vol. 17. P. i959—i962.
7. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl—KCl molten salt phases // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 133. P. 354—358.
8. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium-indium alloy/molten salt system // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 145. P. 81—85.
9. Omel'chuk A.A. Thin-layered electrolysis in molten electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2007. Vol. 43. P. 1007—1015.
10. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Metallurgia, 1975.
11. Делимарский Ю.К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. М.: Metallurgia, 1986.
12. Omel'chuk A.A. Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. P. 680—690.
13. Efremov A.N., Khalimullina Yu.R., Pershin P.S., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Influence of the electrolyte composition on the current distribution in an electrolytic cell with liquid metal electrodes // Russ. Metallurgy (Metallurgy). 2015. No. 2. P. 115—120.
14. Иванов В.Т., Щербинин С.А., Галимов А.А. Математическое моделирование электротепломассопереноса в сложных системах. Уфа: БНЦ УрО РАН СССР, 1991.
15. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле. М.: Высш. шк., 1978.
16. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. М.: Мир, 1979.
17. Балкевич В.Л. Техническая керамика: Учеб. пос. для вузов. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1984.
18. ASM Metals Handbook. Vol. 1: Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. 10-th ed. Ohio: ASM International, 1990.
19. Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y. Electrical Re-

- sistivity of selected elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. Vol. 13. No. 4. P. 1069—1096.
20. Shinno H., Kitajima M., Okada M. Thermal stress analysis of high heat flux materials // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol. 155—157. P. 290—294.
  21. Giordanengo B., Benazzi N., Vinckel J., Gasser J.G., Roubi L. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys // *J. Non-Crystal. Sol.* 2000. Vol. 250—252. P. 377—383.
  22. Gale W.F., Totemeier T.C. *Smithells metals reference book*. 8-th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.
  23. Iida. T., R.I.L. Guthrie. *The physical properties of liquid metals*. Oxford: Clarendon Press, 1988.
  24. Efremov A.N., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Simulation of the electric field in an electrolytic cell with a liquid metal anode // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2013. No. 2. P. 96—99.
  25. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: ГИФМЛ, 1959.
  10. Delimarskij Yu.K., Zarubitskij O.G. *Electroliticheskoe rafinirovanie tyazholykh metallov v ionnykh rasplavah* [Electrolytic refining of heavy metals in the ionic melts]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
  11. Delimarskij Yu.K. *Teoreticheskie osnovy electroliza ionnykh rasplavov* [Fundamentals for a electrolysis of ionic melts]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
  12. Omel'chuk A.A. *Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes*. *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. P. 680—690.
  13. Efremov A.N., Khalimullina Yu.R., Pershin P.S., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Influence of the electrolyte composition on the current distribution in an electrolytic cell with liquid metal electrodes. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2015. No. 2. P. 115—120.
  14. Ivanov V.T., Scherbinin S.A., Galimov A.A. *Matematicheskoe modelirovanie electroteplomassoperenosa v slozhnykh sistemah* [Mathematic modeling of electro, heat and mass transfer in complex systems]. Ufa: BSC UB RAS USSR, 1991.
  15. Bessonov L.A. *Teoreticheskie osnovy electrotehniki. Elektromagnitnoe pole* [Fundamentals of electrical engineering. An electromagnetic field]. Moscow: Vysshaya shkola, 1978.
  16. Segerlind L. *Primenenie metoda konechnykh elementov* [Application of the finite element method]. Moscow: Mir, 1979.
  17. Balkevich V.L. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics: textbook for technical colleges]. Moscow: Stroiizdat, 1984.
  18. *ASM Metals Handbook*. Vol. 1: Properties and selection: irons, steels, and high-performance alloys. 10-th ed. Ohio: ASM International, 1990.
  19. Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y. *Electrical Resistivity of selected elements*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. Vol. 13. No. 4. P. 1069—1096.
  20. Shinno H., Kitajima M., Okada M. Thermal stress analysis of high heat flux materials. *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol. 155—157. P. 290—294.
  21. Giordanengo B., Benazzi N., Vinckel J., Gasser J.G., Roubi L. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys. *J. Non-Crystal. Sol.* 2000. Vol. 250—252. P. 377—383.
  22. Gale W.F., Totemeier T.C. *Smithells metals reference book*. 8-th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.
  23. Iida. T., R.I.L. Guthrie. *The physical properties of liquid metals*. Oxford: Clarendon Press, 1988.
  24. Efremov A.N., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Simulation of the electric field in an electrolytic cell with a liquid metal anode. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2013. No. 2. P. 96—99.
  25. Levich V.G. *Fiziko-khimicheskaya gidrodinamika* [Physicochemical hydrodynamics]. Moscow: GIFML, 1959.

## References

1. Sakamura Y., Shirai O., Iwai T., Suzuki Y. Distribution behavior of plutonium and americium in LiCl—KCl eutectic. Liquid cadmium systems. *J. Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 321. P. 76—83.
2. Hebditch D., Hanson B., Lewin R., Beetham S., Jenkins J., Sims H. Electrorefining of uranium and electro partitioning of U, Pu, Am, Nd and Ce. In: *Proc. of Global 2003* (New Orleans, LA, November 16—20, 2003). P. 1574—1581.
3. Satoh T., Iwai T., Arai Y. Electrolysis of burn up-simulated uranium nitride fuels in LiCl—KCl eutectic melts. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2009. Vol. 46. P. 557—563.
4. Song K., Lee H., Hur J., Kim J., Ahn D., Cho Y. Status of pyroprocessing technology development in Korea. *Nucl. Eng. Technol.* 2010. Vol. 42. P. 131—144.
5. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle. *Proc. Chem.* 2012. Vol. 7. P. 772—778.
6. Shirai O., Uozumi K., Iwai T., Arai Y. Electrode reaction of the  $U^{3+}/U$  couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl—KCl eutectic melts. *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. P. i959—i962.
7. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl—KCl molten salt phases. *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 133. P. 354—358.
8. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. Thermodynamics and separation factor of uranium from lanthanum in liquid eutectic gallium-indium alloy/molten salt system. *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 145. P. 81—85.
9. Omel'chuk A.A. Thin-layered electrolysis in molten electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2007. Vol. 43. P. 1007—1015.

# СИНТЕЗ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2016 г. **В.М. Сизяков, Е.В. Тихонова, Е.В. Сизякова, М.В. Черкасова**

Санкт-Петербургский горный университет (СПбГУ)

*Статья поступила в редакцию 22.09.15 г., доработана 09.11.15 г., подписана в печать 20.11.15 г.*

Представлены результаты исследований кинетики синтеза гидрокарбоалюминатов магния, определена ключевая роль предшествующей температурной активации магниевой составляющей сырья и температуры в скорости процесса. Рассмотрены механизм и условия совместной кристаллизации гидрокарбоалюминатов кальция и магния из предварительно активированного природного Mg-содержащего сырья. Установлена высокая регенерационная способность гексагональных структур синтезированных веществ. Предложена аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов в условиях глиноземного производства.

**Ключевые слова:** алюминатный раствор, синтез, температурная активация, очистка от примесей, гидрокарбоалюминат, щелочно-земельные металлы.

**Сизяков В.М.** — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии СПбГУ (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2). E-mail: kafmetall@mail.ru.

**Сизякова Е.В.** — канд. техн. наук, доцент той же кафедры.

**Черкасова М.В.** — аспирант той же кафедры. E-mail: tallyla@mail.ru.

**Тихонова Е.В.** — канд. техн. наук, инженер-исследователь ЗАО «Пикалевская сода» (197198, г. Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 11). E-mail: tev-13@mail.ru.

**Для цитирования:** Сизяков В.М., Тихонова Е.В., Сизякова Е.В., Черкасова М.В. Синтез гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов из природного магнийсодержащего сырья в условиях глиноземного производства // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 21—28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-21-28.

*Sizyakov V.M., Tikhonova E.V., Sizyakova E.V., Cherkasova M.V.*

## Synthesis of hydrated carboaluminates of alkali-earth metals from natural Mg-containing raw material in alumina production

The article presents the results of studying the synthesis kinetics of hydrated magnesium carboaluminates and determines the key role of preceding thermal activation of a raw magnesium component and temperature in the process rate. The study covers the mechanism and conditions of co-crystallization of hydrated calcium and magnesium carboaluminates from the pre-activated natural Mg-containing raw material. It is found that the hexagonal structures of synthesized substances exhibit high regenerative ability. The paper offers a process and instrumentation diagram for synthesizing hydrated carboaluminates of alkali-earth metals in alumina production.

**Keywords:** aluminate liquor, synthesis, thermal activation, decontamination, hydrated carboaluminate, alkali-earth metals.

**Sizyakov V.M.** — Dr. Sci. (Tech.), Professor of Metallurgy Department, Saint Petersburg Mining University (199106, Russia, St.-Petersburg, Vasil'evskii ostrov, 21 line, 2). E-mail: kafmetall@mail.ru.

**Sizyakova E.V.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of Metallurgy Department.

**Cherkasova M.V.** — Post-graduate Student of Metallurgy Department. E-mail: tallyla@mail.ru.

**Tikhonova E.V.** — Cand. Sci. (Tech.), Research Engineer, JSC «Pikalevo Sodium» (197198, Russia, St.-Petersburg, pr. Dobrolyubova, 11). E-mail: tev-13@mail.ru.

**Citation:** Sizyakov V.M., Tikhonova E.V., Sizyakova E.V., Cherkasova M.V. Sintez gidrokarboalyuminatov shchelochno-zemel'nykh metallov iz prirodnogo magniisoderzhashchego syr'ya v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 6. P. 21—28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-21-28.

## Введение

Гидрокарбоалюминаты щелочно-земельных металлов проявляют активные ионообменные и сорбционные свойства в отношении примесных компонентов алюминатных растворов глиноземного производства [1—8]. В этой связи актуальными становятся вопросы разработки эффективной тех-

нологии синтеза этих соединений, исследования их регенерационного потенциала и возможности вовлечения в переработку дешевого и доступного природного сырья.

Так как технология синтеза гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) давно освоена на отечественных предприятиях глиноземного производства, а физико-химические основы этого процесса широко освещены в литературе [9–13], то в качестве объекта исследования были выбраны гидрокарбоалюминат магния (ГКАМ) и совместная система  $\text{MgO}—\text{CaO}—\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$ .

## Методика проведения эксперимента

Измельченное природное Mg-содержащее сырье (доломит, магнезит, магнезиальный известняк и т.д.) активировали путем температурной обработки материала при  $t = 500\div 700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15–240 мин в условиях интенсивного тепломассообмена и охлаждали в естественных условиях. Полученный материал добавляли в нагретый до температуры процесса (60–90  $^\circ\text{C}$ ) щелочной алюминатный раствор (из расчета 30–250 г на 1 л раствора). При этом использовали искусственные системы и производственные алюминатные растворы переработки как гиббситовых бокситов, так и нефелинов.

Синтез вели в термостате при интенсивном перемешивании в течение 5–240 мин до полного завершения формирования гидрокарбоалюмината магния и необходимой степени превращения карбоната кальция в гидрокарбоалюминат. Непрореагировавший остаток отделяли декантацией. Пульпу, представляющую собой смесь гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов, фильтровали, промывали и сушили.

Полученный продукт исследовали количественным, рентгенофазовым (XRD-6000, «Shimadzu», Япония), термогравиметрическим (термоанализатор SDT Q600) методами анализа, а также с помощью растровой электронной микроскопии (JEOL JXA 8600S).

## Результаты и их обсуждение

В ходе исследования обнаружено существенное влияние фактора активации природного Mg-содержащего сырья на кинетику синтеза ГКАМ. Активации магнезиальной части удалось достичь путем его первичной термической обработки при

$t = 500\div 700\text{ }^\circ\text{C}$  в условиях интенсивного тепломассообмена в течение 15–240 мин. В этих условиях образуется переходный активированный комплекс  $\text{Mg}—\text{O}$ , обуславливающий высокую химическую активность магния при последующем взаимодействии сырья с алюминатным раствором.

Химическую активность термообработанного сырья проверяли с использованием методики по ГОСТ 22688-77. Из рис. 1 видно, что активность оксида магния уменьшается с увеличением температуры прокалики в интервале 500–1100  $^\circ\text{C}$ . Установлено также, что она снижается с ростом температуры обжига при одинаковой продолжительности процесса и с повышением продолжительности при постоянной температуре. Максимальную активность имели образцы, полученные обжигом Mg-содержащего сырья при  $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (см. рис. 1). Поэтому дальнейшее исследование процесса синтеза ГКАМ проводили с использованием активированного таким образом материала.

Результаты исследования кинетики образования гидроалюминатов и гидрокарбоалюминатов кальция при  $t = 60\div 90\text{ }^\circ\text{C}$  в алюминатных растворах, содержащих 94,4 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при  $\alpha_k = 1,5$  и диапазоне изменения концентрации  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$  от 2 (системы без ввода карбонат-иона) до 25,6 г/л приведены в табл. 1. Оксид магния вводили с учетом мольного соотношения  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ .

Таким образом, определяющую роль в кинетике синтеза ГКАМ играют степень активации магнезиевого сырья и температура процесса. При комбинации предварительной обработки реагента при  $t = 500\div 700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15–120 мин и температуре синтеза 80  $^\circ\text{C}$  образование ГКАМ заканчивается через 5–30 мин (рис. 2).

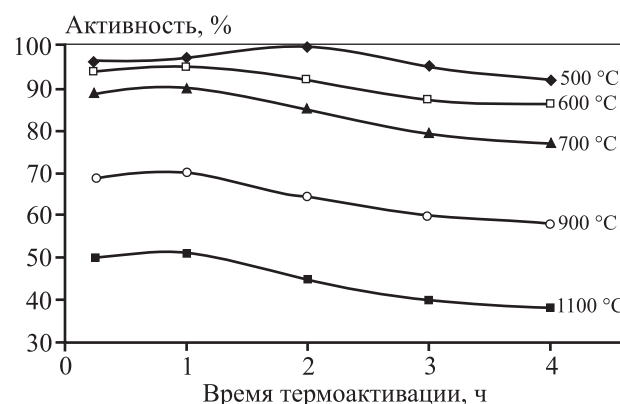


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности прокалики сырья на активность MgO

Таблица 1

## Кинетика образования гидрокарбоалюминатов магния

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}, \text{г/л}$ | $\tau, \text{мин}$ | Данные РФА                                       |                              | Данные гравиметрического анализа                                                                                                       |                  |
|---------------------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|                     |                                               |                    | Фаза                                             | Кол-во                       | ГКАМ                                                                                                                                   | Кол-во, %        |
| 80                  | 12,5                                          | 5                  | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Немного | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$     | 86<br>8,3<br>5,7 |
|                     |                                               | 15                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Мало    | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$     | 89<br>7,9<br>3,1 |
|                     |                                               | 30                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Мало       | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 95<br>4,1<br>0,9 |
|                     |                                               | 60                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Следы      | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,19\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | 96<br>3,3<br>0,7 |
|                     |                                               | 120                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,4\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                              | 98               |
|                     |                                               | 180                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                              | 98               |
|                     |                                               | 240                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,67\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                             | 98,2             |
| 80                  | 2,0                                           | 5                  | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Немного | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 82<br>9,1<br>8,9 |
|                     |                                               | 15                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Мало    | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 91<br>4,8<br>4,2 |
|                     |                                               | 30                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Мало       | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 96<br>1,7<br>2,3 |
|                     |                                               | 60                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Следы      | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 97<br>1,7<br>1,3 |
|                     |                                               | 120                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Следы      | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,9\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 97<br>2,5<br>0,5 |
|                     |                                               | 180                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                                 | 97               |
| 80                  | 25,6                                          | 5                  | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Немного | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$     | 85<br>7,9<br>7,1 |
|                     |                                               | 15                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Немного<br>Мало    | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 90<br>5,5<br>4,5 |
|                     |                                               | 30                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Мало       | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 92<br>5<br>3     |
|                     |                                               | 60                 | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Мало<br>Следы      | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 95<br>4,1<br>0,9 |
|                     |                                               | 120                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,6\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$  | 96<br>3,7<br>0,3 |
|                     |                                               | 180                | ГКАМ<br>$\text{Mg}(\text{OH})_2$<br>$\text{MgO}$ | Основа<br>Следы<br>Следы     | $6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                              | 98               |

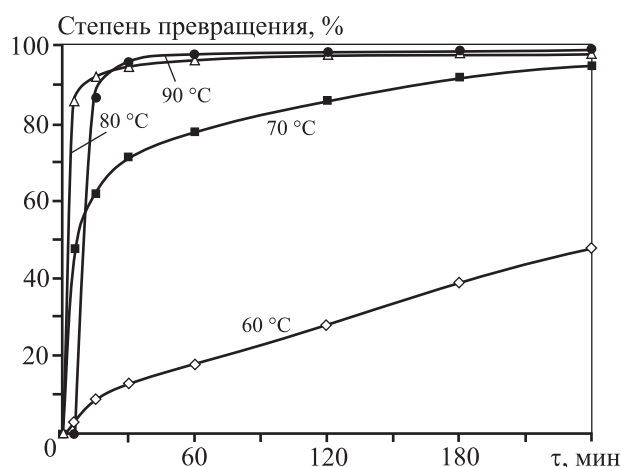
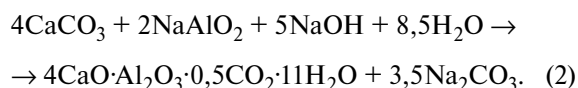
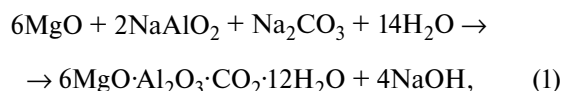


Рис. 2. Изотермы кинетики синтеза гидрокарбоалюминатов магния

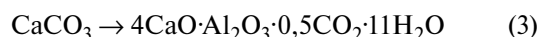
Полученные результаты обусловили некоторые особенности химических превращений магния, которые позволяют предполагать эффективность совместной кристаллизации гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов, если в составе исходного сырья будут содержаться активированный  $MgO_{акт}$  и карбонат кальция  $CaCO_3$ . Такую смесь исходных реагентов легко обеспечить, учитывая различия в термической устойчивости карбонатов/гидроксидов магния и кальция (основных компонентов дешевого природного магнезово-кальциевого сырья). Как показано выше, наиболее активные препараты  $MgO_{акт}$  были получены температурной активацией при 500–700 °C в течение 15–120 мин, тогда как карбонат кальция разлагается при  $t = 900 \pm 1000$  °C и в указанных условиях (500–700 °C) не претерпевает структурных изменений, оставаясь в виде  $CaCO_3$ .

При термической обработке магнезово-кальциевого сырья при  $t < 500$  °C в конечном продукте будет содержаться значительное количество малоактивных магниевых фаз — в основном гидроксид и карбонат магния. При  $t > 700$  °C образуются менее активные формы оксида магния (см. рис. 1). Температурный интервал 500–700 °C был выбран таким образом, чтобы перевести магниевую составляющую в ее самую активную форму, а соединения кальция при этом не претерпевали бы каких-либо структурных изменений. Таким образом, формирование гидрокарбоалюминатных фаз кальция и магния представляется по следующей схеме:



Высокая скорость реакции формирования ГКАМ позволяет «поймать» кальций на стадии образования гидрокарбоалюмината, ограничив его переход в устойчивую малоактивную форму 6-водного 3-кальциевого алюмината. Степень трансформации кальцита, переход которого в гидрокарбоалюминат кальция происходит существенно медленнее, можно регулировать продолжительностью взаимодействия предварительно активированного сырья с нагретым до 80 °C алюминатным раствором в интервале 5–60 мин.

Как следует из реакции (2), превращение



сопряжено также с переходом дорогостоящей каустической щелочи в карбонатную, что является крайне нежелательным в контексте металлургического производства. Избежать дополнительного накапливания карбонат-иона  $CO_3^{2-}$  в алюминатном растворе, как следует из реакции (2) с учетом каустифицирующего потенциала реакции (1), можно, ограничив степень превращения карбоната кальция значением 20 %.

**Пример.** В качестве магнезисодержащего сырья был взят доломит, состав (%) которого представлен ниже:

|                                      |       |                                     |       |
|--------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| CaO.....                             | 28,47 | TiO <sub>2</sub> .....              | 0,03  |
| MgO.....                             | 20,43 | Na <sub>2</sub> O .....             | 0,11  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,69  | K <sub>2</sub> O.....               | 0,30  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,42  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 0,03  |
| H <sub>2</sub> O .....               | 0,33  | MnO .....                           | 0,02  |
| SO <sub>3</sub> .....                | 0,14  | SiO <sub>2</sub> .....              | 3,68  |
|                                      |       | п.п.п. ....                         | 45,23 |

Для активации магнезиальной части доломит в количестве 100 г подвергали отжигу при  $t = 550$  °C в течение 60 мин и давали остыть естественным путем. Затем 75 г активированного доломита добавляли к 200 мл упаренного алюминатного раствора переработки гиббситовых бокситов, содержащего, г/л: 90  $Al_2O_3$ , 260  $Na_2O_{06}$ ;  $\alpha_k = 4,2$ . Смесь нагревали до 80 °C и перемешивали со скоростью 180 об/мин в течение 15 мин. Непрореагировавший остаток карбоната кальция отделяли декантацией, так как скорость его осаждения приблизительно в 3 раза выше, чем у гидрокарбоалюминатов. Затем пульпу ГКАМ фильтровали, кек промывали и вы-

Таблица 2

## Состав синтезированного препарата

| Фаза                           | $m_{\text{исх}}$ , г | Масса в осадке* |      | Теоретический расчет смеси |      |
|--------------------------------|----------------------|-----------------|------|----------------------------|------|
|                                |                      | г               | %    | г                          | %    |
| MgO                            | 19                   | 18,7            | 30,7 | 19                         | 32,7 |
| CaO                            | 26                   | 6,4             | 10,5 | 4,4                        | 7,6  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18                   | 9,9             | 16,2 | 10                         | 17,2 |
| CO <sub>2</sub>                | 20                   | 5,41            | 8,9  | 3,88                       | 6,7  |
| Всего                          | —                    | 61              | 100  | 58                         | 100  |

\* По данным химического анализа.

сушили при температуре 105 °С на протяжении 12 ч. Полученный образец белого цвета весил 61 г, содержание основного вещества было 94 %. Масса остатка, представленного в основном карбонатом кальция CaCO<sub>3</sub>, после сушки составила 42 г.

Образование фаз подтверждалось данными рентгенофазового и химического анализов (табл. 2).

Синтезированные гидрокарбоалюминаты щелочно-земельных металлов имеют пластинчатую морфологию. Гранулометрический состав частиц зависит главным образом от условий синтеза и варьируется от сотен нанометров до нескольких микрометров в горизонтальной плоскости. Электронно-микроскопические исследования показали, что препарат состоит из тонких гексагональных пластинок. Кристаллы в виде пластинок накладываются одна на другую, некоторые из них имеют правильную шестигранную форму (рис. 3).

Таким образом, показана возможность получения смеси гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов из природного сырья доломита или смеси магнезит—кальцит в одном технологи-

ческом акте. Данные вещества, обладая активными ионообменными свойствами и развитой удельной поверхностью, могут быть использованы как по отдельности, так и в смеси для очистки алюминатных растворов от примесей различной природы, в том числе от органических веществ, накапливающихся в технологических алюминатных растворах переработки гиббситовых бокситов, что подробно раскрыто в наших предшествующих работах, например в [1].

С целью определения возможности регенерации ГКАМ после сорбции органических соединений и удаления последних термической активацией отработанных сорбентов было выполнено термогравиметрическое исследование синтезированных образцов. Полученные результаты приведены на рис. 4. Наблюдаемые тепловые эффекты имеют следующую природу: интервал 120—270 °С соответствует удалению кристаллогидратной и гидроксильной воды, а эффект при 420 °С обусловлен несколькими факторами, в том числе удалением CO<sub>2</sub>.

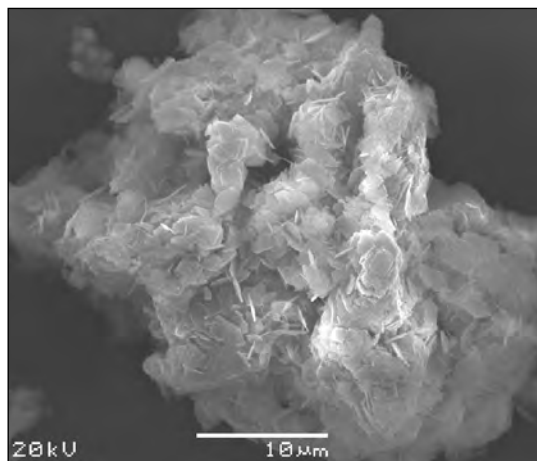


Рис. 3. Микрофотография синтезированного образца ГКАМ (×2500)

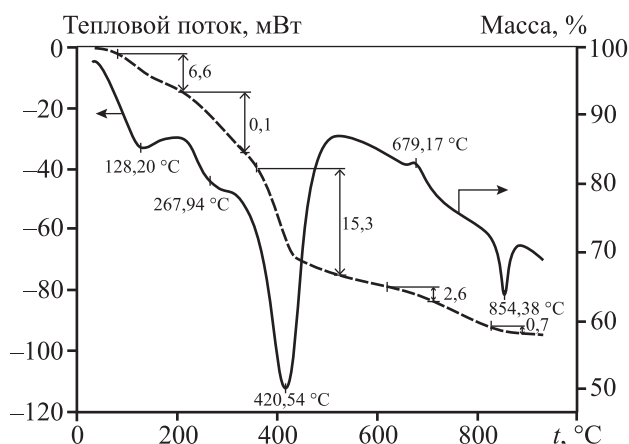


Рис. 4. Совмещенная DSC—TGA-кривая синтезированного образца

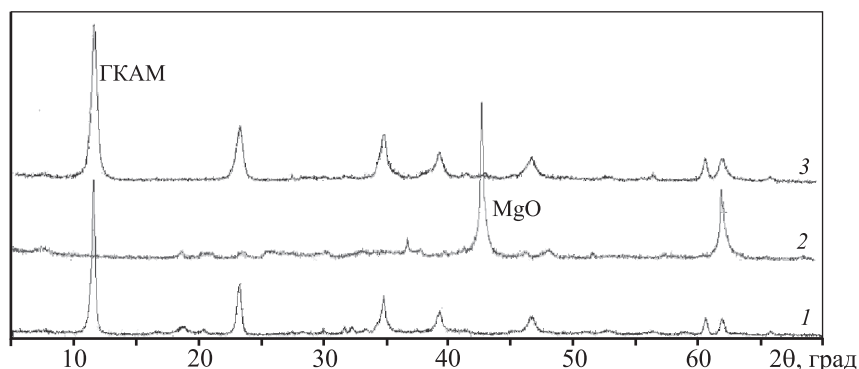


Рис. 5. Рентгенограммы гидрокарбоалюминатов магния

1 — синтезированный из искусственных систем

2 — кальцинированный при  $t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 — регенерированный взаимодействием обр. 2 с аллюминатным раствором

Температурная обработка образца в интервале до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к качественным изменениям структуры, сохраняется базальный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию  $7,64\text{ }\text{\AA}$  и присущий слоистым гидроалюминатам магния.

Выдержка при  $t > 420\text{ }^{\circ}\text{C}$  способствует разложению ГКАМ с выделением  $\text{CO}_2$  (см. рис. 4). Дальнейшее повышение температуры приводит к полному распаду структуры и формированию химически не связанной смеси оксидов  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (кр. 2 на рис. 5). Интерес представляет тот факт, что, попадая в аллюминатный раствор, смесь оксидов тут же образует ГКАМ с полным восстановлением физико-химических свойств (кр. 3 на рис. 5). Этот эффект был отмечен также авторами [14, 15] и назван «эффектом структурной памяти». Изложенные в указанных работах данные согласуются с полученными нами результатами по регенерации гидроталькитной структуры.

Полученные результаты примечательны тем, что характеризуют высокую регенерационную способность гексагональных структур на основе магния. Данное обстоятельство применительно к интересующему нас вопросу подтверждает возможность многократного использования однажды синтезированных гидроалюминатов, что является необходимым условием для создания экономичной и энергетически эффективной технологии очистки аллюминатных растворов от примесей.

На основании проведенных исследований предложена схема процесса синтеза гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов и сорбционной очистки оборотных аллюминатных растворов (рис. 6). Доломит или другое магни-

во-кальциевое сырье подается транспортером в роторную дробилку 1, которая обеспечивает измельчение материала до крупности 8–13 мм. Далее сырье транспортируется в обжиговую печь 2, где происходят нагревание материала, разложение карбоната магния и активация магниальной части  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO}_{\text{акт}}$ .

Активированное сырье после охлаждения в батарее теплообменников подается на доизмельчение в шаровую мельницу 3, куда также добавляется оборот-

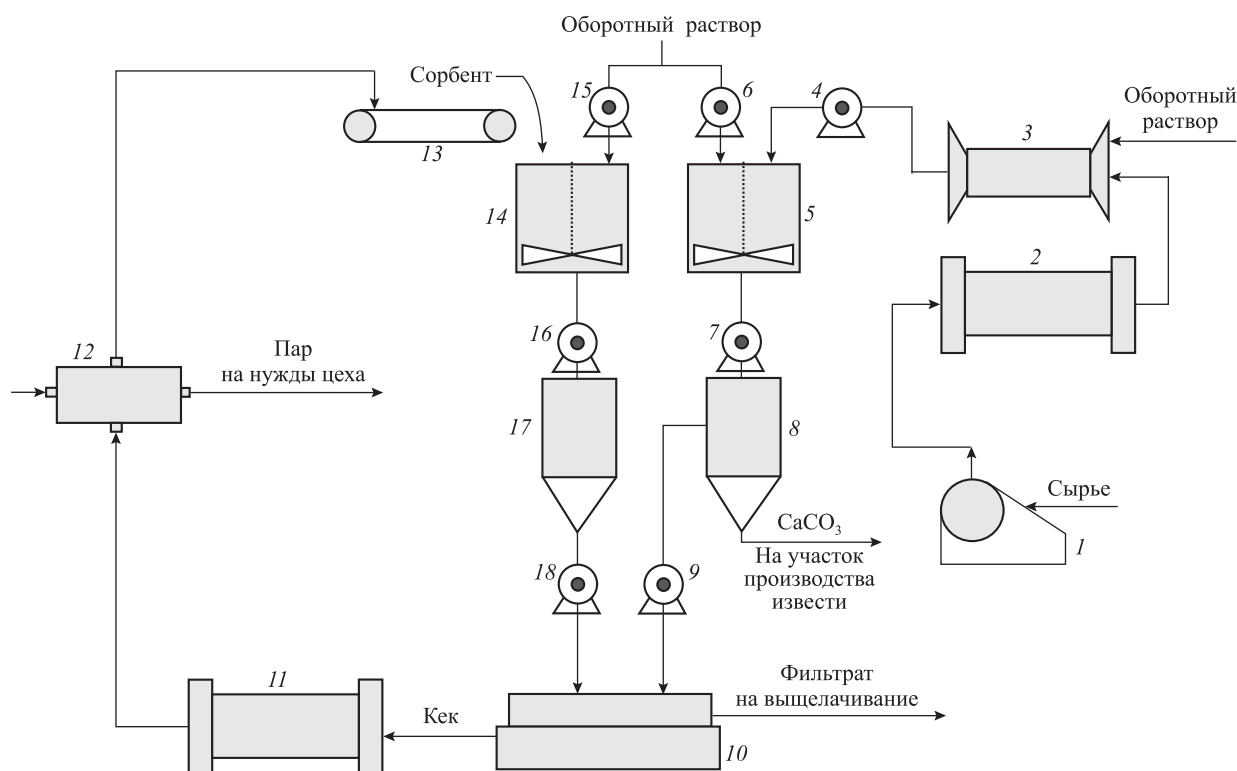
ный щелочной раствор в соотношении  $\text{Ж} : \text{Т} = 3 : 1$ . Из мельницы пульпа насосом перекачивается в реактор с мешалкой 5, где разбавляется оборотным аллюминатным раствором и нагревается до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Синтез гидрокарбоалюминатов ведется при интенсивном перемешивании. По завершении процесса пульпа перекачивается насосом 7 в классификатор 8, в котором непрореагировавшая часть природного сырья (в основном,  $\text{CaCO}_3$ ) отделяется и откачивается на участок производства извести.

Пульпа из гидрокарбоалюминатов и аллюминатного раствора перекачивается насосом 9 на барабанный вакуум-фильтр 10 с ножевым срезом кека. Кек, представляющий собой смесь гидрокарбоалюминатов кальция и магния с сорбированными примесями, транспортируется в печь обжига 11, где происходят выгорание органических примесей и регенерация сорбционных свойств. Затем сорбент охлаждается в серии теплообменников 12, а тепло обожженного материала используется для внутрицеховых нужд.

После процедуры регенерации сорбент дисковым питателем 13 подается в реактор 14 для сорбционной очистки вновь поступившего оборотного аллюминатного раствора. Процедуры отделения и регенерации сорбента повторяются.

## Выводы

1. Установлена определяющая роль в кинетике синтеза гидрокарбоалюминатов магния температуры процесса и степени активации магниевого сырья. При активации  $\text{MgCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$  в условиях интенсивного тепломассообмена при температуре  $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 15–120 мин последующий



**Рис. 6.** Аппаратурно-технологическая схема процесса синтеза гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов и сорбционной очистки оборотных алюминатных растворов

1 — дробилка; 2 — обжиговая печь; 3 — шаровая мельница; 5, 14 — реакторы с мешалкой; 4, 6, 7, 9, 15, 16, 18 — насосы; 8, 17 — классификаторы; 10 — барабанный вакуум-фильтр; 11 — сушильный шкаф; 12 — теплообменник; 13 — дисковый питатель

синтез ГКАМ при  $t = 80^\circ\text{C}$  заканчивается через 5–60 мин.

2. Совместная кристаллизация гидрокарбоалюминатов магния и кальция возможна при осуществлении механизмов  $\text{MgO} \rightarrow \text{ГКАМ}$  и  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{ГКАК}$  при  $t = 80^\circ\text{C}$  в течение 5–60 мин. После отделения непрореагировавшего осадка получаемый препарат содержит до 20 % ГКАК (остальное — ГКАМ).

3. Восстановить сорбционные свойства синтезированных и использованных сорбентов можно температурной обработкой в диапазоне  $380\text{--}420^\circ\text{C}$  и последующей распулповкой в алюминатном растворе с полным восстановлением их физико-химических свойств.

4. Предложена аппаратная схема процесса синтеза гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов и сорбционной очистки оборотных алюминатных растворов.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности на 2016 г. №10.1392.2014/к.*

## Литература

1. Сизяков В.М., Тихонова Е.В., Черкасова М.В. Эффективность оксидных соединений магния в очистке растворов глиноземного производства от органических примесей // Цвет. металлы. 2012. No. 9. С. 48–51.
2. Сизяков В.М., Кононенко Е.С., Макаров С.Н. Технология сверхглубокого обескремнивания с дробной дозировкой гидрокарбоалюмината кальция // Записки Горного института. 2012. Т. 202. С. 31–34.
3. Perotta A.J., Williams F. Hydrocalumite formation in Bayer liquor and its promotional effect on oxalate precipitation // Light metals. 1995. Vol. 5. P. 77–87.
4. Myong Jun Kim. Overview of the behavior of sodium oxalate in Bayer liquor and its effect on the process // Light metals. 2003. Vol. 3. P. 19–24.
5. Silvia Franca, Paulo F.A. Braga, Jorge Aldi. Some aspects of tricalcium aluminate hexahydrate formation on the Bayer process // Light metals. 2010. Vol. 1. P. 63–66.
6. Gerald I.D. Roach The equilibrium approach to causticisation for optimizing liquor causticisity // Light metals. 2001. Vol. 5. P. 19–25.

7. *Raki L., Beaudoin J., Mitchell L.* Layered double hydroxide-like materials: Nanocomposites for use in concrete // *Cement Concr. Res.* 2004. Vol. 11. P. 1717–1724.
8. *Seftel E.M., Dvininov E., Lutic D., Popovici E., Ciocoiu C.* Synthesis of hydrotalcite-type anionic clays containing biomolecules // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005. Vol. 7. P. 2869–2874.
9. *Исаков Е.А., Костин И.М., Бадальянц Х.А., Сизяков В.М.* Способ получения ненасыщенного твердого раствора ангидрида серной и/или угольной кислоты в четырехкальциевом гидроалюминате: Пат. 1556525 (РФ). 1993.
10. *Сизяков В.М., Тихонова Е.В.* Физико-химические превращения кальция в алюминатных растворах глиноземного производства // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. No. 11. С. 1746–1750.
11. *Xu B.-A., Giles D.E., Rithie I.M.* Reactions of lime with aluminate-containing solutions // *Hydrometallurgy.* 1997. Vol. 3. P. 231–244.
12. *Gabrovsek R., Vuk T., Kaucic V.* The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate // *Acta Chim. Slov.* 2008. No. 55. P. 942–950.
13. *Mohapatra M.* Tricalcium aluminate (TCA). Synthesis and characterization // *Light metals.* 2010. Vol. 5. P. 119–124.
14. *Misra C., Perrotta A.J.* Composition and properties of synthetic hydrotalcites // *Clay and Clay Miner.* 1992. Vol. 40. No. 2. P. 142–150.
15. *Rosenberg S.P., Armstrong L.* Layered double hydroxides in the Bayer process: past, present, future // *Light metals.* 2005. Vol. 3. P. 157–161.
3. *Perotta A.J., Williams F.* Hydrocalumite formation in Bayer liquor and its promotional effect on oxalate precipitation. *Light metals.* 1995. Vol. 5. P. 77–87.
4. *Myong Jun Kim.* Overview of the behavior of sodium oxalate in Bayer liquor and its effect on the process. *Light metals.* 2003. Vol. 3. P. 19–24.
5. *Silvia Franca, Paulo F.A. Braga, Jorge Aldi.* Some aspects of tricalcium aluminate hexahydrate formation on the Bayer process. *Light metals.* 2010. Vol. 1. P. 63–66.
6. *Gerald I.D. Roach* The equilibrium approach to causticisation for optimizing liquor causticisity. *Light metals.* 2001. Vol. 5. P. 19–25.
7. *Raki L., Beaudoin J., Mitchell L.* Layered double hydroxide-like materials: Nanocomposites for use in concrete. *Cement Concr. Res.* 2004. Vol. 11. P. 1717–1724.
8. *Seftel E.M., Dvininov E., Lutic D., Popovici E., Ciocoiu C.* Synthesis of hydrotalcite-type anionic clays containing biomolecules. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005. Vol. 7. P. 2869–2874.
9. *Isakov E.A., Kostin I.M., Badal'yants Kh.A., Sizyakov V.M.* Sposob polucheniya nenasyschennogo tverdogo rastvora angidrida sernoi i/ili ugol'noi kisloty v chetyrekhal'tsievom gidroalyuminate [Method for manufacturing of unsaturated solution sulfuric and/or carbon acid anhydride in four-calcium hydroaluminate]: Pat. 1556525 (RF). 1993.
10. *Sizyakov V.M., Tikhonova E.V.* Fiziko-khimicheskie prevrashcheniya kal'tsiya v alyuminatnykh rastvorakh glinozemnogo proizvodstva [Physycal and chemical transformations of calcium in aluminate liquors]. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2012. Vol. 85. No. 11. P. 1746–1750.
11. *Xu B.-A., Giles D.E., Rithie I.M.* Reactions of lime with aluminate-containing solutions. *Hydrometallurgy.* 1997. Vol. 3. P. 231–244.
12. *Gabrovsek R., Vuk T., Kaucic V.* The preparation and thermal behavior of calcium monocarboaluminate. *Acta Chim. Slov.* 2008. No. 55. P. 942–950.
13. *Mohapatra M.* Tricalcium Aluminate (TCA). Synthesis and characterization. *Light metals.* 2010. Vol. 5. P. 119–124.
14. *Misra C., Perrotta A.J.* Composition and properties of synthetic hydrotalcites. *Clay and Clay Miner.* 1992. Vol. 40. No. 2. P. 142–150.
15. *Rosenberg S.P., Armstrong L.* Layered double hydroxides in the Bayer process: past, present, future. *Light metals.* 2005. Vol. 3. P. 157–161.

## References

1. *Sizyakov V.M., Tikhonova E.V., Cherkasova M.V.* Effektivnost' oksidnykh soedinenii magniya v ochitke rastvorov glinozemnogo proizvodstva ot organicheskikh primesei [The effectiveness of magnesium-containing compounds for purification aluminate liquors with organic contaminants]. *Tsvet. metally.* 2012. No. 9. P. 48–51.
2. *Sizyakov V.M., Kononenko E.S., Makarov S.N.* Tekhnologiya sverkhglubokogo obeskremlivaniya s drobnou dozirovkoi gidrokarboalyuminata kal'tsiya [The superdesilicization technology with intermittent administration of calcium hydrocarboaluminates]. *Zapiski Gornogo instituta.* 2012. Vol. 202. P. 31–34.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА С КРУГООБОРОТОМ ФТОРА И ВОДОРОДА

© 2016 г. Ю.М. Королев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.04.16 г., доработана и подписана в печать 25.07.16 г.

Фторидный цикл в технологии вольфрама основан на 3 процессах: (1) электрохимическое разложение HF в расплаве  $\text{KHF}_2 + \text{HF}$  при температуре 80–100 °С с отдельным выделением газообразных фтора и водорода; (2) фторирование порошка вольфрама выделенным фтором при 300–350 °С с конденсацией образовавшегося  $\text{WF}_6$  в жидком виде при  $t = 2,5 \div 3,0$  °С; (3) восстановление газообразного  $\text{WF}_6$  полученным водородом при  $t = 580 \div 600$  °С с конденсацией образовавшегося HF при +1 °С и направлением его на получение фтора и водорода, обеспечивая их кругооборот в цикле. В результате оптимизации указанных процессов предложены аппаратно-технологические решения, обеспечивающие получение в промышленном масштабе крупногабаритных заготовок плоской и цилиндрической форм для деформации, а также труб, тиглей и других изделий различных размеров из вольфрама с производительностью одной технологической линии 4,3 кг/ч (>34 т/год) при соблюдении экологических требований. В отличие от методов порошковой металлургии описанная технология обеспечивает получение плотных полуфабрикатов и изделий из чистого вольфрама с более мелкозернистой структурой и практически неограниченных размеров. При этом удельные энергозатраты на 1 кг продукции снижаются в 2,0–2,5 раза. Для повышения эффективности производства рекомендуется одновременная эксплуатация в автоматическом режиме четырех технологических линий.

**Ключевые слова:** вольфрам, фтор, фторирование, конденсация, гексафторид вольфрама, водород, фтористый водород, восстановление, трубы, тигли, вольфрамовый прокат, производительность, полнота использования, энергозатраты, предельно допустимая концентрация.

**Королев Ю.М.** — докт. техн. наук, профессор, президент Научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

**Для цитирования:** Королев Ю.М. Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.

*Korolev Yu.M.*

### Ecologically innocuous fluoride cycle in tungsten technology. Justification of technological process with the circulation of fluorine and hydrogen

The fluoride cycle in the tungsten technology is based on three processes: (1) electrochemical decomposition of HF in  $\text{KHF}_2 + \text{HF}$  melt at 80–100 °С with the separate evolution of gaseous fluorine and hydrogen; (2) fluorination of tungsten powder by evolved fluorine at 300–350 °С with the condensation of formed  $\text{WF}_6$  in the liquid state at  $t = 2,5 \div 3,0$  °С; (3) reduction of gaseous  $\text{WF}_6$  by evolved hydrogen at  $t = 580 \div 600$  °С. Hydrogen fluoride is condensed at +1 °С after  $\text{WF}_6$  reduction and fed for fluorine and hydrogen formation to ensure their circulation in the cycle. The optimization of the used processes suggested technological and equipment solutions for industrial production of large flat and cylindrical semi-products for deformation, as well as tubes, crucibles and other articles of various size from tungsten with a process line capacity of ~4,3 kg/h (>34 tons/year) subject to environmental compliance. In contrast with powder metallurgy methods, the described technology produces non-porous semi-products and ready articles from pure tungsten with more fine-grained structure and virtually unlimited sizes at 2,0–2,5 times lower specific energy consumption per 1 kg of product. For higher production efficiency it is recommended to ensure simultaneous operation of 4 process lines in automatic mode.

**Keywords:** tungsten, fluorine, fluorination, condensation, tungsten hexafluoride, hydrogen, hydrogen fluoride, reduction, tubes, crucibles, tungsten rolled products, capacity, utilization, energy consumption, maximum permissible concentration.

**Korolev Yu.M.** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., President of Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

**Citation:** Korolev Yu.M. Ekologicheski chistyí ftoridnyi peredel v tekhnologii vol'frama. Obosnovanie tekhnologicheskogo tsikla s krugoooborotom ftora i vodoroda. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.

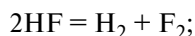
## Введение

Восстановление газообразного гексафторида вольфрама водородом, осуществленное в 1959 г. Горным бюро [1] и Бюро стандартов США [2], привлекло внимание исследователей благодаря открывшейся перспективе получения плотных слоев вольфрама высокой чистоты и неограниченной толщины. Процесс обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с другими газофазными методами получения вольфрама [3, 4]. Дальнейшие исследования, обобщенные в работах [3, 5], были направлены на получение покрытий различного назначения и разнообразных изделий из вольфрама.

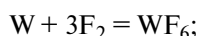
Необходимый для реализации процесса гексафторид вольфрама синтезировали фторированием W-порошка или металлических отходов вольфрама элементарным фтором с последующей конденсацией полученного продукта [6–18].

Идея технологического цикла, замкнутого по фторсодержащим продуктам, была описана в работе [19]. Он основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении:

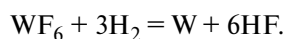
- электрохимическое разложение HF в расплаве  $\text{KNHF}_2 + \text{HF}$ :



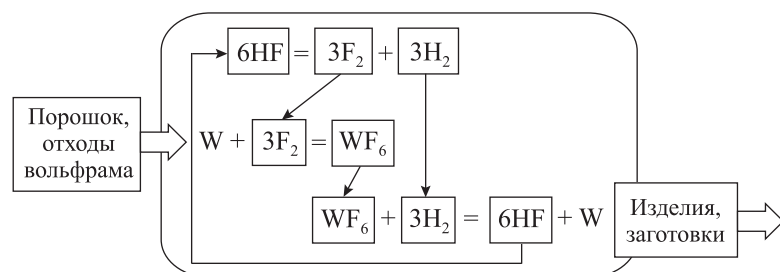
- фторирование металлического вольфрама фтором:



- восстановление  $\text{WF}_6$  водородом:



Взаимные связи между этими процессами показаны на рис. 1. Фтор, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, поступает на фторирование металлического вольфрама, где образующийся  $\text{WF}_6$  собирается в конденсированном



**Рис. 1.** Экологически чистая фторидная схема получения плотных изделий из порошка и отходов вольфрама

виде и передается на восстановление его водородом. Получаемый HF улавливается конденсацией и направляется на электрохимическое разложение для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода.

Водород, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, способен полностью восстановить весь образовавшийся  $\text{WF}_6$ . Для достижения этого необходимо синхронизировать потоки  $\text{WF}_6$  и  $\text{H}_2$ .

В технологический цикл входят металлический порошок и (или) отходы вольфрама, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из вольфрама. Для его реализации необходимы две технологические цепочки:

- линия фторирования, которая включает электролизер для получения фтора и водорода, сорбционные колонны с NaF для очистки газов от HF, а также описанную ниже цепочку фтораторов и конденсаторов (рис. 2);

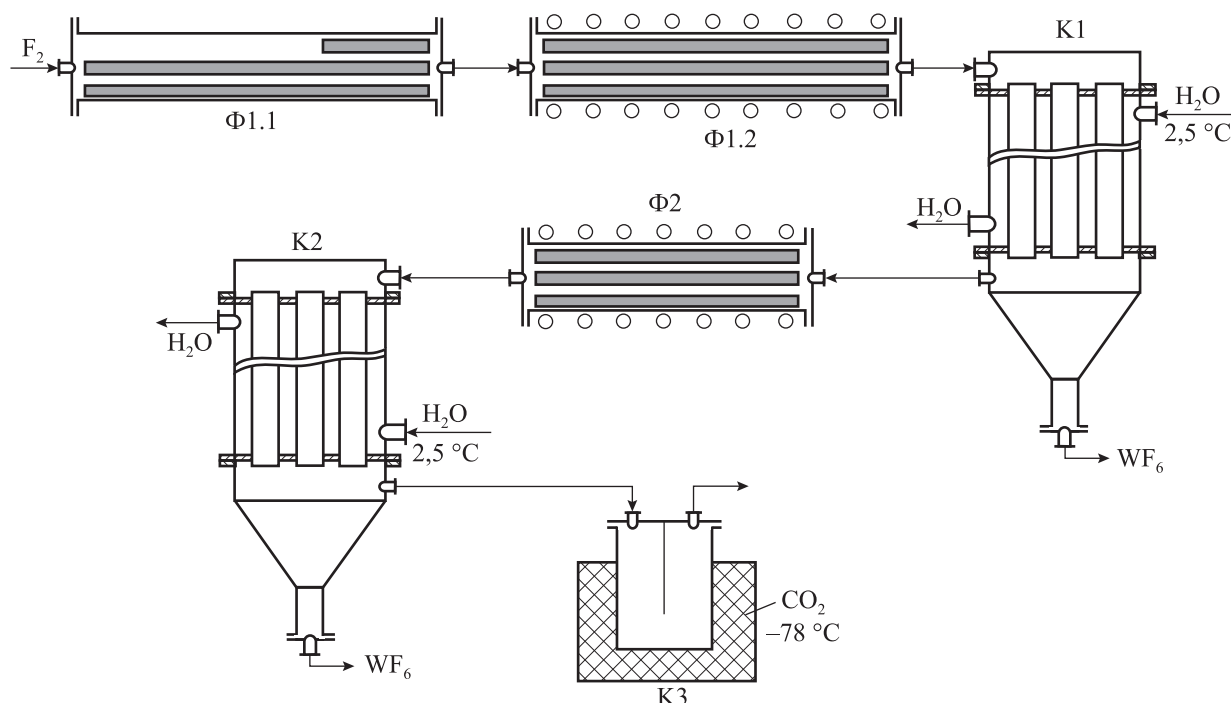
- линия восстановления  $\text{WF}_6$  водородом, которая включает реакционные камеры для осаждения вольфрама на подложку заданной формы с целью получения изделий и полуфабрикатов, аппарат для довосстановления непрореагировавшего  $\text{WF}_6$  и конденсаторы для улавливания образовавшегося HF (рис. 3).

Опасность используемых соединений и сложность их обезвреживания после разбавления вентиляционными газами требуют организации максимально полного улавливания вредных продуктов в составе каждой линии.

## Получение фтора и водорода

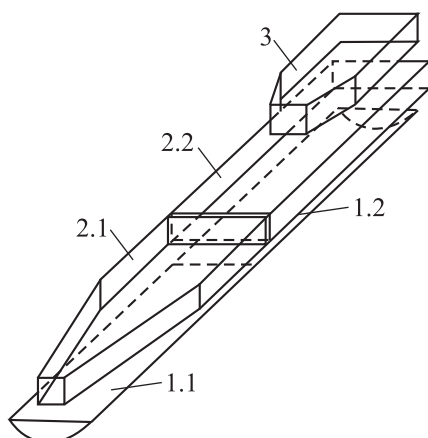
В промышленности производство фтора осуществляется электролизом расплава  $\text{KNHF}_2\text{—HF}$  [20–22]. Фтористый водород под действием электрического тока при температуре 80–100 °С и напряжении 10–12 В разлагается на фтор и водород, выделяющиеся на угольном аноде и стальном катоде соответственно. Сила электрического тока варьируется от 4000 до 20 000 А в зависимости от размеров электролизера. Выход по току равен 90–93 %.

Фтор и водород очищаются от HF сорбцией на гранулированном (пористом) NaF при температуре 100–120 °С. Получение фтора и его очистка от HF



**Рис. 2.** Схема оптимизированной технологической цепочки фторирования

Φ1.1 и Φ1.2 — первая и вторая секции реактора 1-й стадии фторирования; Φ2 — реактор 2-й стадии фторирования; K1 и K2 — конденсаторы, охлаждаемые до 2,5–3,0 °C; K3 — конденсатор, охлаждаемый до –78 °C



**Рис. 3.** Схема расположения лодок с W-порошком в первой секции реактора Φ1.1

1.1 и 1.2 — первая и вторая лодки 1-го яруса; 2.1 и 2.2 — первая и вторая лодки 2-го яруса; 3 — лодка 3-го яруса

описаны в работах [20–22]. Фтористый водород после десорбции при температуре 300–350 °C направляется на электролиз.

## Фторирование

Фтор, очищенный от HF, поступает в реактор фторирования вольфрама, что исключает выход

существенных объемов газообразного фтора в атмосферу при аварийных ситуациях, так как его выделение прекращается после отключения электропитания электролизера. Расход фтора регулируется силой тока, потребляемого электролизером.

Подходящим продуктом для фторирования является промышленный порошок вольфрама с крупностью частиц <5 мкм. Наиболее эффективным для получения  $WF_6$  является двухстадийное фторирование порошка при  $t = 300\div350$  °C с промежуточной конденсацией полученного продукта при температуре 2,5–3,0 °C [24]. Схема технологической цепочки для фторирования приведена на рис. 2. Фтораторы представляют собой никелевые цилиндры диаметром от 200 до 360 мм, внутри которых в несколько ярусов размещаются заполненные вольфрамовым порошком никелевые лодки с размерами, указанными в табл. 1 [24]. Газообразный фтор, проходя над вольфрамом, взаимодействует с ним и образует  $WF_6$  с тепловыделением (9,3 кДж/г прореагировавшего W) [25], что позволяет поддерживать в первом реакторе требуемую температуру ( $t \sim 300$  °C) за счет тепла реакции. При движении газовой смеси содержание в ней  $F_2$  уменьшается, а  $WF_6$  — растет, в результате чего скорость фторирования снижается. Расчет полно-

Таблица 1  
Аппаратурно-технологические параметры процессов фторирования

| № | Первая стадия фторирования       |                 |            |                                                                       | 1-я конденсация     | Вторая стадия фторирования                                                                                                  |                                                     |                                   |                                          | 2-я конденсация                                                 |                                                            | Произв-ть<br>WF <sub>6</sub> , кг/ч<br>Σ длина<br>фтораторов, мм |
|---|----------------------------------|-----------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|   | Ø реактора, мм<br>(Число ярусов) |                 | t, °C      | Расход F <sub>2</sub> , кг/ч<br>α <sub>F<sub>2</sub></sub> , доли ед. |                     | q <sup>0k1</sup> , моль/ч<br>(N <sup>0k1</sup> <sub>WF<sub>6</sub></sub> , мол. доли)<br>m <sub>WF<sub>6</sub></sub> , кг/ч | Ø реактора, мм<br>(Число ярусов)<br>Длина лодок, мм | q <sup>0s</sup> , моль/ч<br>t, °C | α <sub>F<sub>2</sub></sub> ,<br>доли ед. | q <sup>0k2</sup> , моль/ч<br>m <sub>WF<sub>6</sub></sub> , кг/ч | Масса вых. газов, г/ч<br>F <sub>2</sub><br>WF <sub>6</sub> |                                                                  |
|   | 1-я<br>секция                    | 2-я<br>секция   |            |                                                                       |                     |                                                                                                                             |                                                     |                                   |                                          |                                                                 |                                                            |                                                                  |
|   |                                  |                 |            |                                                                       |                     |                                                                                                                             |                                                     |                                   |                                          |                                                                 |                                                            |                                                                  |
| 1 | 200 (2)<br>1400 <sup>1)</sup>    | 200 (2)<br>1400 | 300<br>300 | 2,0<br>0,891                                                          | 21,4 (0,73)<br>2,38 | 200 (2)<br>2960                                                                                                             | 13,4<br>350                                         | 0,9994                            | 9,6<br>2,85                              | 0,14<br>1,46                                                    | 5,23<br>5760                                               |                                                                  |
| 2 | 200 (3)<br>1200 <sup>2)</sup>    | 200 (3)<br>1000 | 300<br>350 | 2,0<br>0,960                                                          | 18,9 (0,89)<br>4,20 | 200 (3)<br>630                                                                                                              | 4,8<br>350                                          | 0,9982                            | 3,4<br>1,03                              | 0,14<br>1,46                                                    | 5,23<br>2830                                               |                                                                  |
| 3 | 300 (4)<br>1400 <sup>3)</sup>    | —               | 300<br>—   | 2,5<br>0,888                                                          | 26,9 (0,72)<br>2,88 | 300 (4)<br>1350                                                                                                             | 17,2<br>350                                         | 0,9995                            | 12,3<br>3,65                             | 0,14<br>1,46                                                    | 6,53<br>2750                                               |                                                                  |
| 4 | 360 (5)<br>1400 <sup>4)</sup>    | —               | 300<br>—   | 3,0<br>0,922                                                          | 30,4 (0,80)<br>4,80 | 300 (4)<br>1090                                                                                                             | 14,3<br>350                                         | 0,9994                            | 10,2<br>3,03                             | 0,14<br>1,46                                                    | 7,83<br>2490                                               |                                                                  |

1) **1-й ярус:** 2 лодки размером (ширина×длина) 6×1 = 150×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) **1-й ярус:** 2 лодки 150×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца она постоянна — 180 мм;

**3-й ярус:** лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее она постоянна — 150 мм.

3) **1-й ярус:** 2 лодки 220×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>.

4) **1-й ярус:** 2 лодки 260×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>;

**5-й ярус:** 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F<sub>2</sub>.

1) 1-й ярус: 2 лодки размером (ширина×длина) b×l = 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца она постоянна — 180 мм;

3-й ярус: лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее она постоянна — 150 мм.3) 1-й ярус: 2 лодки 220×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; 4-й ярус: 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>.4) 1-й ярус: 2 лодки 260×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F<sub>2</sub>; ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; 4-й ярус: 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F<sub>2</sub>; 5-й ярус: 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F<sub>2</sub>.

ты использования фтора (α<sub>F<sub>2</sub></sub>, доли ед.) можно выполнить по уравнению [23, 24]

$$\alpha_{F_2} = 1 - e^{-0,000939 K_{F_2} \frac{Sl}{q_{F_2}^0}}, \quad (1)$$

где S и l — ширина и длина слоя фторируемого вольфрама, мм;  $q_{F_2}^0$  — скорость исходного потока фтора, моль/ч;  $K_{F_2}$  — константа скорости процесса, которая зависит от температуры и активности фторируемого вольфрама. Для порошка вольфрама с размером частиц <5 мкм величина  $K_{F_2} = 0,155$  при  $t = 300$  °C и  $K_{F_2} = 0,23$  при 350 °C [23, 24].

Основные параметры и показатели процесса фторирования вольфрамового порошка с размером частиц <5 мкм приведены в табл. 1. В строке 1 показаны расчетные значения, многократно подтвержденные экспериментально при производстве WF<sub>6</sub> [23, 24].

Проведенная оптимизация процесса с привлечением уравнения (1) показала [24], что при использовании на первой стадии фторирования реактора Ø200 мм его следует разделить на 2 секции. В первой секции лодки с порошком размещаются в 3 яруса (рис. 3). Описанные во 2-й строке табл. 1 форма, размеры лодок и их расположение обеспечивают равномерную интенсивность фторирования по длине реактора при допустимой температуре 300 °C без локальных перегревов стенок реактора. Во второй обогреваемой секции лодки размещаются в 3 полных яруса. В нее приходит газовая смесь, содержащая <50 мол.% F<sub>2</sub>, что позволяет увеличить температуру до 350 °C и дополнительно повысить интенсивность фторирования.

Газовая смесь непрореагировавшего F<sub>2</sub> и образовавшегося WF<sub>6</sub> после первой стадии фторирования направляется в конденсатор K1, выполненный из нержавеющей стали

в виде теплообменника с 7 трубами  $\varnothing 80$  мм и длиной 800 мм. При прохождении смеси внутри труб, охлаждаемых до температуры 2,5–3,0 °С, происходит частичная конденсация жидкого  $\text{WF}_6$ , который стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации без гарнисажа [24]. Концентрация  $\text{F}_2$  в газе возрастает, а  $\text{WF}_6$  уменьшается до достижения равновесного давления паров  $\text{WF}_6$  57 кПа [26], т.е. до его содержания 57 мол. %.

Выражение для расчета изменения концентрации  $\text{WF}_6$  ( $N_{\text{WF}_6}^k$ , мол. доли) по длине конденсатора в зависимости от параметров процесса приведено ниже [24]:

$$\frac{(1 - N_{\text{WF}_6}^k)(N_{\text{WF}_6}^{0k} - N_{\text{WF}_6}^p)}{(1 - N_{\text{WF}_6}^{0k})(N_{\text{WF}_6}^k - N_{\text{WF}_6}^p)} = e^{\frac{0,04 \cdot \Pi_k l_k (1 - N_{\text{WF}_6}^p)}{q^{0k} (1 - N_{\text{WF}_6}^{0k}) d}}, \quad (2)$$

где  $N_{\text{WF}_6}^p = 0,57$  — равновесная доля паров  $\text{WF}_6$  при температуре конденсации;  $N_{\text{WF}_6}^{0k}$  и  $q^{0k}$  — мольная доля  $\text{WF}_6$  и скорость газовой смеси, поступающей в конденсатор;  $\Pi_k$  и  $l_k$  — периметр и длина поверхности конденсации, мм;  $d$  — внутренний диаметр труб конденсатора, мм.

При известном значении  $N_{\text{WF}_6}^k$  скорость потока в данной точке ( $q^k$ , моль/ч) и масса сконденсированного  $\text{WF}_6$  ( $m_{\text{WF}_6}$ , г/ч) определяются по уравнениям

$$q^k = \frac{q^{0k} (1 - N_{\text{WF}_6}^{0k})}{1 - N_{\text{WF}_6}^k}, \quad (3)$$

$$m_{\text{WF}_6} = (q^{0k} N_{\text{WF}_6}^{0k} - q^k N_{\text{WF}_6}^k) \cdot 298. \quad (4)$$

Как показано в работе [24], для достижения равновесной концентрации  $\text{WF}_6$  в газовой смеси длина конденсатора должна быть 600–700 мм.

Газовая смесь после конденсации, содержащая 43 мол. %  $\text{F}_2$ , направляется на вторую стадию фторирования, где реактор Ф2 подогревается электрической печью, а лодки с порошком располагаются в 3 полных яруса. Выражение для расчета полноты использования фтора при таком составе исходного газа изменяется следующим образом [23, 24]:

$$\alpha_{\text{F}_2}^s = 1 - e^{-0,0004388 K_{\text{F}_2} \frac{S_s l_s}{q^{0s}}}, \quad (5)$$

где  $S_s$  и  $l_s$  — ширина и длина реакционной поверхности на этой стадии, мм;  $q^{0s}$  — скорость поступающего газового потока, моль/ч.

Полнота использования фтора на второй стадии фторирования составляет >99,9 %, а суммарная ее величина на обеих стадиях, равная

$$\alpha_{\text{F}_2}^{1+2} = 1 - (1 - \alpha_{\text{F}_2})(1 - \alpha_{\text{F}_2}^s), \quad (6)$$

достигает >99,99 %.

Газообразная смесь, содержащая >99,9 мол. %  $\text{WF}_6$ , из второго фторатора поступает в конденсатор К2 аналогичной конструкции с температурой 2,5–3,0 °С, где происходит практически полная конденсация  $\text{WF}_6$ . Из второго конденсатора выходит ~0,2 л/ч смеси, уносящей 140 мг/ч  $\text{F}_2$  и 1460 мг/ч  $\text{WF}_6$ . При объеме вентиляционных газов 5000 м<sup>3</sup>/ч концентрации  $\text{F}_2$  и  $\text{WF}_6$  в них составляют <0,03 и <0,3 мг/м<sup>3</sup> соответственно, что ниже их предельно допустимых значений 0,15 и 0,5 мг/м<sup>3</sup> [27].

Оптимизация процесса при размещении лодок с вольфрамовым порошком в 3 яруса без принудительного охлаждения позволила достичь тех же показателей при уменьшении длины фтораторов в 2 раза (см. табл. 1, стр. 2) [24].

Аналогичная оптимизация процесса фторирования с использованием реакторов  $\varnothing 300$  мм с лодками, размещенными в 4 яруса, и  $\varnothing 360$  мм с лодками в 5 ярусов показала (табл. 1, стр. 3 и 4) возможность увеличения расхода фтора до 2,5 и 3,0 кг/ч и повышения производительности процесса до 6,53 и 7,83 кг/ч  $\text{WF}_6$  соответственно при тех же экологических показателях [24].

Опыт получения  $\text{WF}_6$  показал, что требуемая реакционная поверхность сохраняется до конца процесса, если использовать 67 % от загрузки порошка. Исходя из этого продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 ч для реакторов  $\varnothing 200$ ,  $\varnothing 300$  и  $\varnothing 360$  мм соответственно [24]. Затем необходима дозагрузка первого реактора. Дозагрузка второй секции реактора  $\varnothing 200$  мм первой стадии фторирования требуется в 3 раза реже, чем первой. Для реакторов второй стадии фторирования ее следует осуществлять в 9–12 раз реже [24].

За один цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 126–235 кг  $\text{WF}_6$ , а во втором — 30–148 кг  $\text{WF}_6$ . Целесообразно через 10–17 ч работы сливать из накопителя 40–50 кг  $\text{WF}_6$  в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования. Такой периодический график работы в течение 8000 ч/год обеспечивает производительность 34, 45 и 56 т/год  $\text{WF}_6$ . Если после завершения цикла фторирования подключить уже подготовленный параллельный реактор, то процесс становится непрерывным и его производительность увеличивается до 42, 52 и 63 т/год  $\text{WF}_6$  [24].

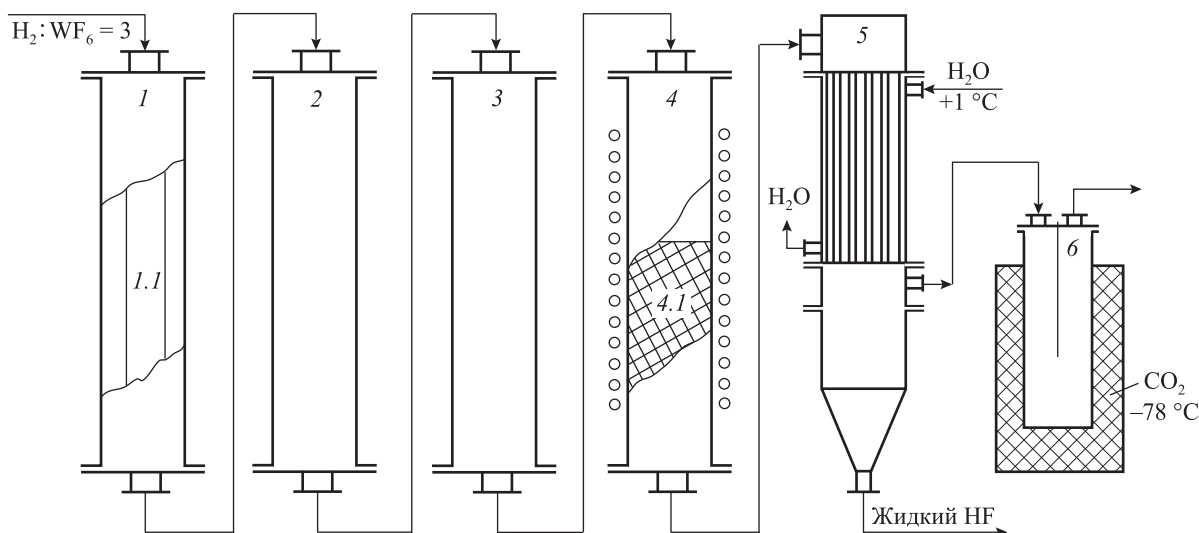


Рис. 4. Технологическая цепочка восстановления  $WF_6$  водородом

1–3 – аппараты целикового осаждения вольфрама; 1.1 – подложка; 4 – аппарат довосстановления  $WF_6$ ;

4.1 – «путанка» из вольфрамовой проволоки; 5 – конденсатор с температурой  $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 6 – конденсатор с температурой  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

Конденсация при температуре  $2,5\text{--}3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  позволяет получать  $WF_6$  с низким содержанием низкокипящих примесей (таких, как  $SiF_4$ ), которые приводят к возникновению внутренних напряжений в осаждаемом затем вольфраме.

Подготовка аппаратуры для фторирования предусматривает продувку ее азотом, который вытесняется смесью  $F_2 + WF_6$  и выходит из второго конденсатора в виде смеси  $N_2 + 57\text{ мол.}\%WF_6$ . Для улавливания выходящего  $WF_6$  целесообразно газы из второго конденсатора направить в третий конденсатор (КЗ) объемом 4–6 л, охлаждаемый до температуры  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  твердым  $CO_2$ , что обеспечивает практически полную конденсацию поступающего в него  $WF_6$ . Однако при этой температуре конденсируются фториды примесей ( $SiF_4$ ,  $SF_6$ ,  $PF_3$  и др.), имеющие температуру кипения выше  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  [24]. Полученный конденсат следует подвергать перегонке с конденсацией  $WF_6$  при  $t = 2,5\text{--}3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Выходящий после такой перегонки газообразный продукт нужно гидролизовать и направить на химическую переработку.

## Восстановление гексафторида вольфрама водородом

Гексафторид вольфрама, имеющий температуру кипения  $17,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  [26], испаряется, смешивается с водородом и восстанавливается до металла при  $t = 500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  [3]. Традиционно процесс осуществляли при избытке водорода, что затрудняет улав-

ливание образовавшегося HF и неиспользованного  $WF_6$  [28–32]. При стехиометрическом соотношении  $H_2$  и  $WF_6$  после эффективного взаимодействия компонентов газовая смесь содержит в основном HF, который конденсируется практически полностью [4].

Согласно технологической цепочке, приведенной на рис. 4, газообразная смесь  $WF_6 + H_2$  подается в реакционную камеру 1, где на поверхности соответствующей подложки происходит осаждение основной массы вольфрама в виде изделия или полуфабриката (целиковое осаждение). Для повышения полноты использования компонентов газ направляется во вторую, а затем в третью реакционные камеры, где также происходит целиковое осаждение вольфрама. В ряде случаев полезно использовать большее количество аппаратов.

Взаимосвязь между параметрами и основным показателем процесса — полнотой восстановления  $WF_6$  — для трех камер описывается уравнением [4]

$$\alpha_{WF_6}^3 = \frac{0,0000433(K_1^1 P^1 l^1 + K_1^2 P^2 l^2 + K_1^3 P^3 l^3)}{q^0 + 0,0000433(K_1^1 P^1 l^1 + K_1^2 P^2 l^2 + K_1^3 P^3 l^3)}, \quad (7)$$

где  $K_1^1\text{--}K_1^3$  — константы скорости процесса для температур реакционной поверхности в 1–3-й камерах;  $P^1\text{--}P^3$  и  $l^1\text{--}l^3$  — периметры и длины реакционной поверхности для 1–3-й камер, мм;  $q^0$  — расход исходной газовой смеси, моль/ч. Значения  $K_1$  для традиционно применяемых температур приведены ниже [4]:

|                          |      |      |      |      |      |      |       |       |       |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ .... | 500  | 520  | 540  | 550  | 560  | 570  | 580   | 590   | 600   |
| $K_t$ .....              | 4,86 | 5,98 | 7,29 | 8,01 | 8,78 | 9,60 | 10,45 | 11,39 | 12,37 |

По уравнению (7) рассчитывается полнота восстановления  $\text{WF}_6$  для одной ( $\alpha_{\text{WF}_6}^1$ ), двух ( $\alpha_{\text{WF}_6}^2$ ) и трех ( $\alpha_{\text{WF}_6}^3$ ) камер и из полученных данных определяется доля  $\text{WF}_6$ , восстановленного в каждой из них. Аналогично можно произвести расчет для четырех и более аппаратов.

Производительность процесса ( $M$ , кг/ч) рассчитывается по формуле

$$M = 0,184 \cdot 0,25 q^0 \alpha_{\text{WF}_6} = 0,046 q^0 \alpha_{\text{WF}_6}. \quad (8)$$

Для достижения более полного взаимодействия  $\text{WF}_6$  и  $\text{H}_2$  газовая смесь направляется в аппарат до восстановления  $\text{WF}_6$  (поз. 4 на рис. 4), выполненный в виде цилиндра с внутренним диаметром 200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм, внутренний объем которого заполняется отходами вольфрамовой проволоки («путанкой»). Рабочая часть аппарата нагревается до температуры 800 °С [4]. Расчет полноты восстановления  $\text{WF}_6$  для всей системы можно произвести, используя выражение

$$\alpha_{\text{WF}_6}^{\Sigma} = \frac{0,0000433 (K_t^1 P^1 l^1 + K_t^2 P^2 l^2 + K_t^3 P^3 l^3 + K_t^x P^x l^x)}{q^0 + 0,0000433 (K_t^1 P^1 l^1 + K_t^2 P^2 l^2 + K_t^3 P^3 l^3 + K_t^x P^x l^x)}, \quad (9)$$

где  $K_t^x = 42$  — среднее значение константы, рассчитанное для  $t = 800$  °С и интервала  $\alpha_{\text{WF}_6} = 0,8 \div 0,99$ ;  $P^x l^x$  — площадь реакционной поверхности в аппарате до восстановления, которая складывается из поверхности внутренних стенок аппарата и поверхности вольфрамовой проволоки. Если в аппарат поместить 3 кг вольфрамовой проволоки  $\varnothing 0,05$  мм, имеющей поверхность  $12,5 \cdot 10^6$  мм<sup>2</sup>, то площадь составит  $P^x l^x = 13,25 \cdot 10^6$  мм<sup>2</sup>.

Использование газовой смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении позволяет при целевом осаждении вольфрама требуемого качества использовать температуру 580—600 °С [3, с. 29], что обеспечивает максимальную производительность процесса. Учитывая, что при обогащении газовой смеси фтористым водородом область допустимых температур для получения качественных осадков расширяется, целесообразно в первом аппарате поддерживать среднюю температуру 580 °С, а в последующих — 600 °С. Параметры и показатели процесса восстановления  $\text{WF}_6$  водородом при различных аппаратно-технологических решениях приведены в табл. 2, где в каждом аппарате размещалась реакционная поверхность площадью 615240 мм<sup>2</sup>. Для синхронизации процессов полу-

чения и восстановления  $\text{WF}_6$  выбраны значения расхода исходной газовой смеси, позволяющие направить на восстановление весь водород, полученный в электролизере попутно с фтором.

Как следует из табл. 2, в одной реакционной камере достигается относительно невысокая полнота целевого использования  $\text{WF}_6$  ( $\alpha_{\text{WF}_6}^1 = 72,6 \div 79,86$  %), а осаждающиеся в аппарате до восстановления 19,9—27,1 % W превращаются в отходы и направляются на фторирование. Это может быть оправданно при получении единичных изделий. При использовании двух камер величина  $\alpha_{\text{WF}_6}^2$  увеличивается до 85,26—89,65 %, а количество отходов, возвращаемых на фторирование, уменьшается до 10,1—14,4 %.

При массовом производстве необходимо использовать три последовательно соединенных аппарата с периодической заменой того из них, в котором осаждение закончено. В этом случае  $\alpha_{\text{WF}_6}^3 = 90 \div 93$  %, а в отходы, возвращаемые на фторирование, уходит 6,7—9,7 % W. Суммарная полнота восстановления  $\text{WF}_6$  ( $\alpha_{\text{WF}_6}^{\Sigma}$ ) достигает более 99,57 %.

При меньшей поверхности осаждения показатели процесса снижаются, и нужно увеличивать количество камер целевого осаждения, а при ее увеличении можно уменьшить их число. Реакционная поверхность ( $Pl$ ) возрастает при размещении в аппарате одной подложки большего размера или нескольких подложек.

Необходимо учитывать, что 5—10 % металла, полученного в аппаратах целевого осаждения вольфрама (отрезаемые края полуфабрикатов, вспомогательные экраны и т.д.), тоже возвращается на фторирование. Поэтому фторированию подвергается смесь вольфрамового порошка с 15—20 % отходов.

Газовая смесь после довосстановления, содержащая в основном HF ( $t_{\text{кип}} = 19,5$  °С [25]) с небольшой примесью (0,7—1,08  $\text{WF}_6$  мас.%), направляется на конденсацию при  $t = 1$  °С с использованием трубчатого теплообменника из нержавеющей стали (см. рис. 4, поз. 5). Для практически полной конденсации HF и  $\text{WF}_6$  теплообменник должен иметь 19 или 37 труб  $\varnothing 18$ —20 мм с зоной охлаждения 1 м, в которых газовая смесь проходит сверху вниз. Жидкий конденсат стекает в накопитель и периодически сливается в мобильные емкости для очистки от  $\text{WF}_6$  методом регламентированного гидролиза [4]. Очищенный HF направляется на получение фтора и водорода.

С неконденсирующимся водородом уходит 3,0—6,6 г/ч HF. Для более полного улавливания HF га-

Таблица 2  
**Параметры и показатели процесса восстановления  $WF_6$  водородом при различных аппаратно-технологических решениях**

| № | Расход WF <sub>6</sub> , кг/ч<br>Газ. смеси, моль/ч         |                                                             | Целевое осаждение вольфрама                                 |                                           |                             | Довосстановление WF <sub>6</sub> |                | $\sum \alpha_{WF_6}$ , доли ед.<br>Производительность по W', т/год | Масса<br>сконденсир. HF, г/ч<br>при +1 °C<br>-78 °C | Содержание<br>WF <sub>6</sub> в кон-<br>денсате,<br>мас. % | Выход газов |  |
|---|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|--|
|   | 1-я камера<br>Привес W, г/ч<br>$\alpha_{WF_6}^1$ , доли ед. | 2-я камера<br>Привес W, г/ч<br>$\alpha_{WF_6}^2$ , доли ед. | 3-я камера<br>Привес W, г/ч<br>$\alpha_{WF_6}^3$ , доли ед. | Привес W, г/ч<br>Доля осажденного<br>W, % | Объем, л/ч<br>Масса HF, г/ч |                                  |                |                                                                    |                                                     |                                                            |             |  |
|   |                                                             |                                                             |                                                             |                                           |                             |                                  |                |                                                                    |                                                     |                                                            |             |  |
| 1 | 5,23<br>70,2                                                | 2579<br>0,7986                                              | —                                                           | —                                         | 641,0<br>19,9               | 0,9971<br>20,63                  | 2098,1<br>2,92 | 0,72                                                               | 3,41<br>0,020                                       |                                                            |             |  |
| 2 | 5,23<br>70,2                                                | 2579<br>0,7986                                              | 2895<br>0,8965                                              | —                                         | 325,1<br>10,1               | 0,9972<br>23,16                  | 2098,2<br>2,88 | 0,71                                                               | 3,36<br>0,020                                       |                                                            |             |  |
| 3 | 5,23<br>70,2                                                | 2579<br>0,7986                                              | 2895<br>0,8965                                              | 3004<br>0,9303                            | 216,0<br>6,7                | 0,9972<br>24,03                  | 2098,3<br>2,85 | 0,70                                                               | 3,32<br>0,020                                       |                                                            |             |  |
| 4 | 6,53<br>87,6                                                | 3066<br>0,7605                                              | —                                                           | —                                         | 950,7<br>23,7               | 0,9964<br>24,53                  | 2616,8<br>4,64 | 0,92                                                               | 5,41<br>0,032                                       |                                                            |             |  |
| 5 | 6,53<br>87,6                                                | 3066<br>0,7605                                              | 3524<br>0,8740                                              | —                                         | 493,7<br>12,3               | 0,9965<br>28,19                  | 2617,2<br>4,48 | 0,89                                                               | 5,23<br>0,031                                       |                                                            |             |  |
| 6 | 6,53<br>87,6                                                | 3066<br>0,7605                                              | 3524<br>0,8740                                              | 3687<br>0,9145                            | 330,9<br>8,2                | 0,9965<br>29,50                  | 2617,4<br>4,42 | 0,87                                                               | 5,16<br>0,030                                       |                                                            |             |  |
| 7 | 7,83<br>105,1                                               | 3510<br>0,7260                                              | —                                                           | —                                         | 1303,9<br>27,1              | 0,9957<br>28,08                  | 3135,2<br>6,53 | 1,08                                                               | 7,63<br>0,046                                       |                                                            |             |  |
| 8 | 7,83<br>105,1                                               | 3510<br>0,7260                                              | 4122<br>0,8526                                              | —                                         | 692,2<br>14,4               | 0,9958<br>32,98                  | 3135,4<br>6,43 | 1,06                                                               | 7,51<br>0,045                                       |                                                            |             |  |
| 9 | 7,83<br>105,1                                               | 3510<br>0,7260                                              | 4122<br>0,8526                                              | 4347<br>0,8992                            | 467,4<br>9,7                | 0,9958<br>34,78                  | 3135,6<br>6,37 | 1,05                                                               | 7,43<br>0,044                                       |                                                            |             |  |

зовую смесь после конденсации при  $t = 1^\circ C$  пропускают через сосуд (см. рис. 4, поз. б) объемом 4—6 л, охлаждаемый твердым  $CO_2$  до температуры  $-78^\circ C$ , где дополнительно конденсируется  $HF$ , и его парциальное давление снижается до 0,67 кПа [20]. В результате объем выходящего газа уменьшается до 3,3—7,5 л/ч, и он уносит из системы 20—46 мг/ч  $HF$ . При выделении 7,5 л/ч отходящих газов в вентиляционную систему производительностью 5000 м<sup>3</sup>/ч содержание  $HF$  в воздухе равно 0,009 мг/м<sup>3</sup>, что значительно ниже предельно допустимой концентрации 0,5 мг/м<sup>3</sup> [27].

Осаждение слоя вольфрама необходимой толщины на поверхность медной подложки с последующим ее растворением позволяет получать разнообразные изделия из вольфрама, которые затруднительно, а иногда и невозможно, изготовить традиционными способами [3, 33, 34]. При осаждении вольфрама на полосу или прутки получается плоская или цилиндрическая заготовка для последующей деформации. В отличие от используемых методов порошковой металлургии описанным путем формируются беспористые изделия и заготовки с более мелкозернистой структурой и неограниченными размерами. Актуальные примеры реализации процесса с показателями, соответствующими 9-й строке табл. 2, приведены ниже.

- Получение тиглей осаждением вольфрама толщиной 12 мм на подложку тигельной формы  $\varnothing 300$  мм и длиной 550 мм. Время процесса 33 ч,

масса тигля 143 кг. Изготовление тиглей других размеров описано в работах [3, 4, 33, 35, 36].

- Получение заготовок для прокатки осаждением вольфрама толщиной ~22,8 мм на вольфрамовую полосу размерами 2×260×1000 мм, нагреваемую прямым пропусканием через нее электрического тока. Время процесса ~62 ч, масса заготовки ~280 кг. Удобнее осаждать вольфрам на 4 подложки размерами 2×50×1000 мм или на 10 подложек 2×40×500 мм, размещенных в одной камере, имеющей форму параллелепипеда. В первом варианте за 36 ч получают заготовки размерами 22×76×1000 мм, массой ~41 кг, а во втором — за 27,5 ч образуются заготовки 22×60×500 мм, массой ~12,7 кг. В работах [37–39] описано получение заготовок размерами 22×60×500 мм, их прокатка, свойства и применение.

- Получение цилиндрических (прутковых) заготовок осаждением вольфрама на вольфрамовый пруток Ø35 мм и длиной 1000 мм до конечного диаметра 63 мм или на 18 прутков Ø8 мм и длиной 1000 мм до диаметра 14 мм [3, 40–43].

- Изготовление труб осаждением вольфрама толщиной ~6 мм на наружной поверхности медной трубы Ø190 мм и длиной 1000 мм, а также толщиной 4 мм на 4 трубных подложках Ø45 мм или толщиной ~0,9 мм на 18 трубных подложках Ø10 мм той же длины [3, 4, 8, 32, 44–47]. Для получения слоев вольфрама иной толщины соответственно изменяется продолжительность процесса.

Для создания непрерывного производства необходима систематическая замена аппаратов, где процесс закончен. При использовании 1 линии фторирования и 1 линии восстановления в течение 8000 ч/год достигается годовая производительность 24–34,8 т изделий из вольфрама. Бригады из 3 операторов способны обслуживать одновременно 4 параллельно работающие технологические линии, обеспечивая производительность по целевым изделиям 130–140 т/год. Характер процессов позволяет эксплуатировать их в автоматическом режиме.

Учитывая, что осаждение вольфрама происходит при температуре 580–600 °С, затраты электроэнергии на производство 1 кг W при использовании фторидного передела в 2,0–2,5 раза меньше по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии. Отсутствие специальных требований к вольфрамовому порошку позволяет интенсифицировать его производство и снизить затраты. Возможно использование металлических отходов из вольфрама.

## Заключение

Получение разнообразной продукции из вольфрама с использованием описанного фторидного цикла обеспечивает кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода без образования значимых количеств неиспользуемых отходов. Выделение вредных газообразных продуктов ( $F_2$ , HF,  $WF_6$ ) в вентиляционную систему не сопровождается превышением ПДК.

Найденные аппаратно-технологические решения позволяют производить в промышленных масштабах крупногабаритные заготовки плоской и цилиндрической форм для деформации, а также труб, тиглей и других изделий различных размеров из вольфрама с производительностью 1 технологической линии (фторирование + восстановление) ~4,3 кг/ч (~34,8 т/год).

В отличие от используемых методов порошковой металлургии получают плотные изделия неограниченных размеров с более мелкозернистой структурой, а удельные энергозатраты на 1 кг продукции снижаются в 2,0–2,5 раза. Для повышения эффективности производства рекомендуется одновременно эксплуатировать в автоматическом режиме четыре технологические линии.

## Литература

1. *Neiberlein V.A., Kenworthy N.* U.S. Bureau of mines: Report of investigation No. 5539. 1959. P. 1–27.
2. *Reid W.E., Brenner A.* Tungsten for high-temperature coating // U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull. 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32–33.
3. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
4. *Королев Ю.М.* Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 1. С. 22–27.
5. *Раков Э.Г., Велешко Н.А.* Получение покрытий и изделий из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида // Атомная техника за рубежом. 1974. Т. 1. С. 18–26.
6. *Ruff O., Escher A.* Tungsten hexafluoride producing method // Anorg. Allgem Chem. 1931. Vol. 196. P. 413–420.
7. *Clark H., Emeleus J.* Chemical properties of tungsten hexafluoride // Chem. Soc. 1957. P. 4778–4781.
8. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A.*

- Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing // Proc. Chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds (Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12–14, 1967). P. 303–311.
9. *Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В.* Фторирование металлических отходов молибдена и вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1978. Вып. 4. С. 22–31.
10. *Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В.* Некоторые принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1979. С. 18–24.
11. *Мариненко Е.П., Рудников А.И., Крупин А.Г., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Лазарчук В.В., Комиссаров А.А.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2209771 (РФ). 2003.
12. *Sabasky B.J., Doane R.E.* Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
13. *Кузьминых С.А., Галата А.А., Хохлов А.А., Лазарчук В.В., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2310608 (РФ). 2004.
14. *Красильников В.А., Макаров Ф.В., Гузеева Т.И., Левшинов А.И.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2315000 (РФ). 2004.
15. *Красильников В.А., Андреев Г.Г., Левшинов А.И., Гузеева Т.И., Кобзарь Ю.Ф., Жиганов А.Н., Ледовских А.К., Зайцева Т.С., Портянина Э.О., Шерин Н.Н., Шедиков В.П.* Способ переработки отходов фторированного вольфрама: Пат. 2142656 (РФ) 1999.
16. *Лазарчук В.В., Ледовских А.К., Матвеев А.А., Галата А.А., Мурлышов А.П., Волчков В.С., Синкин И.М.* Комплексная безотходная технология получения изделий из металлического вольфрама методом газозаводского восстановления // Сб. тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 7–8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секция 3. С. 102.
17. *Гузеева Т.И., Андреев Г.Г., Красильников В.А., Макаров Ф.В.* Комплексная переработка солей, концентратов, отходов тугоплавких металлов с использованием элементарного фтора // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 47.
18. *Карелин В.А., Карелин А.И.* Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004.
19. *Королев Ю.М., Агноков Т.Ш., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Корнетов О.П.* Фторидная схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1983. С. 26–34.
20. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
21. *Галкин Н.П., Крутиков А.Б.* Технология фтора. М.: Госатомиздат. 1968.
22. *Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Сударики Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б.* Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961.
23. *Korolev Yu.M.* Synthesis of  $WF_6$  by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor // Proc. Chem. 2014. Vol. 11. P. 73–77.
24. *Королев Ю.М.* Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 23–33.
25. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.
26. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
27. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
28. *Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H.* Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
29. *Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А.* Фторидный процесс получения вольфрама. М.: Наука, 1981.
30. *Лажоткин Ю.В., Кузьмин В.П., Гончаров В.Л., Душик В.В.* Фторидные процессы осаждения вольфрама, его сплавов с тугоплавкими металлами и углеродом // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 45.
31. *Выбываец В.И., Косухин В.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С.* Фторидная технология получения высокочистых вольфрамовых изделий // Сб. тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 7–8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секция 3. С. 129.
32. *Иванов В.В., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В.* Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1974.
33. *Korolev Yu.M., Sorkin V.A.* Production and application

- of CVD tungsten // High temperature and wear resistant materials in a world changing technology: Proc. Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 8–12 May, 1989). Tirolia, Innsbruck. 1989. Vol. 1: Refractory Metals. P. 247–256.
34. *Shroff A.M., Deival G.* Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum // High Temperatures. High Pressures. 1971. Vol. 3. P. 695–712.
  35. *Соркин В.А., Королев Ю.М., Морозова О.В., Корнетов О.П.* Получение тиглей из газофазного фторидного вольфрама // Получение и свойства материалов на основе молибдена и вольфрама: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1987. С. 29–34.
  36. *Максеев А.Ю., Брендаков В.Н., Мурлышев А.П., Волчков В.С.* Моделирование процесса выращивания вольфрамовых тиглей путем водородного восстановления  $WF_6$  // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 46.
  37. *Королев Ю.М., Соркин В.А., Фастовский В.С.* Комбинированный материал на основе газофазного вольфрама // Технологические и эксплуатационные свойства молибденовых и вольфрамовых сплавов: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1991. С. 50–56.
  38. *Малашенко И.С., Фастовский В.С., Изотов В.М., Абалихин А.В.* Влияние пластической деформации и термической обработки на механические свойства газофазного вольфрама // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1976. С. 231–237.
  39. *Фастовский В.С., Колчин О.П., Наумкин О.П., Абалихин А.В.* Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из газофазного вольфрама // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1975. С. 232–238.
  40. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Ижванов Л.А.* Получение прутков из фторидного вольфрама // Цвет. металлы. 1978. No. 3. С. 69–70.
  41. *Морозова О.В., Королев Ю.М., Корнетов О.П., Кесаев Т.М.* Получение прутковых заготовок из вольфрама высокой чистоты восстановлением его гексафторида водородом // Metallurgiya vольфрама и молибдена: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1982. С. 39–44.
  42. *Соркин В.А., Королев Ю.М., Корнетов О.П., Морозова О.В., Кесаев Т.М., Хугаев М.Х.* Многопозиционная реакционная камера для получения прутков из фторидного вольфрама // Metallurgiya и металловедение вольфрама и молибдена: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1983. С. 28–32.
  43. *Королев Ю.М., Шаповалова И.И., Морозова О.В., Ромашиов В.М.* Изменение структуры газофазного вольфрама при ротационной ковке // Получение и свойства тугоплавких материалов: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1989. С. 78–81.
  44. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Победаш Н.В., Ижванов Л.А.* Получение труб из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1979. Вып. 3 (94). С. 3–9.
  45. *Heestand R.L., Leitten C.F.* Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process // Refractory Metals and Alloys: Proc. 3-th Int. Conf. (Los Angeles, December, 1966). N.Y.-London-Paris, 1966. Appl. aspect. P. 113–125.
  46. *Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G.* Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material // Thermionic electrical power generation: Proc. Int. Conf. (London, Sept. 20–24. 1965). P. 542–553.
  47. *Thin wall tungsten tubing produced by vapor deposition // Mater. Design. Eng. 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.*

## References

1. *Neiberlein V.A., Kenworthy N.* U.S. Bureau of mines: Report of investigation No. 5539. 1959. P. 1–27.
2. *Reid W.E., Brenner A.* Tungsten for high-temperature coating. In: *U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull.* 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32–33.
3. *Korolev Yu.M., Stolyarov V.I.* Vosstanovlenie ftoridov tugoplavkikh metallov vodorodom [Hydrogen reduction of refractory metal fluorides]. Moscow: Metallurgiya, 1981. <http://www.fluoridetechnology.ru>.
4. *Korolev Yu.M.* Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149–154.
5. *Rakov E.G., Veleshko N.A.* Poluchenie pokrytij i izdelij iz vol'frama vodorodnym vosstanovleniem ego geksaftorida [Production of coatings and articles from tungsten by hydrogen reduction its hexafluoride]. *Atomnaya tekhnika za rubezhom.* 1974. Vol. 1. P. 18–26.
6. *Ruff O., Escher A.* Tungsten hexafluoride producing method. *Anorg. Allgem Chem.* 1931. Vol. 196. P. 413–420.
7. *Clark H., Emeleus J.* Chemical properties of tungsten hexafluoride. *Chem. Soc.* 1957. P. 4778–4781.
8. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A.* Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. In: *Proc. Chemical vapor deposition*

- of refractory metals, alloys and compounds* (Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12—14. 1967). P. 303—311.
9. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Ftorirovanie metallicheskih othodov molibdena i vol'frama [The fluorination of metal waste molybdenum and tungsten]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1978. Iss. 4. P. 22—31.
  10. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Nekotorye principy modelirovaniya reaktorov dlya ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama [Certain principles of modeling of reactors for fluorination of tungsten metal]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1979. P. 18—24.
  11. Marinenko E.P., Rudnikov A.I., Krupin A.G., Kuz'minyh S.A., Hohlov V.A. Lazarchuk V.V., Komissarov A.A. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2209771 (RF). 2003.
  12. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
  13. Kuz'minyh S.A., Galata A.A., Hohlov A.A., Lazarchuk V.V., Krupin A.G., Marinenko E.P., Rudnikov A.I. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2310608 (RF). 2004.
  14. Krasil'nikov V.A., Makarov F.V., Guzeeva T.I., Levshanov A.I. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2315000 (RF). 2004.
  15. Krasil'nikov V.A., Andreev G.G., Levshanov A.I., Guzeeva T.I., Kobzar' Yu.F., Zhiganov A.N., Ledovskih A.K., Zajceva T.S., Portyanina E.O., Sherin N.N., Shedikov V.P. Sposob pererabotki othodov ftorirovannogo vol'frama [Metod of processing of waste from tungsten with doping ThO<sub>2</sub>]: Pat. 2142656 (RF). 1999.
  16. Lazarchuk V.V., Ledovskih A.K., Matveev A.A., Galata A.A., Murlyshov A.P., Volchkov V.S., Sinkin I.M. Kompleksnaya bezothodnaya tekhnologiya polucheniya izdelij iz metallicheskogo vol'frama metodom gazofaznogo vosstanovleniya [Complex waste-free technology of producing of tungsten objects by gas —phase deposition]. In: *Fiziko-tekhnicheskie problemy atomnoj ehnergetiki i promyshlennosti* [Physical and technical problems of atomic energy and industry]. Tomsk: TPU, 2010. P. 102.
  17. Guzeeva T.I., Andreev G.G., Krasil'nikov V.A., Makarov F.V. Kompleksnaya pererabotka solej, koncentratov, othodov tugoplavkih metallov s ispol'zovaniem ehlementarnogo ftora [Complex processing of salts, concentrates, wastes of refractory metals with using fluorine]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 47.
  18. Karelin V.A., Karelin A.I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki koncentratov redkih metallov [Fluoride technology processing of concentrates of rare metals]. Tomsk: NTL, 2004.
  19. Korolev Yu.M., Agnokov T.Sh., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Kornetov O.P. Ftoridnaya skhema pererabotki metallicheskih othodov vol'frama i molibdena [Scheme fluoride process of metal waste of tungsten and molybdenum]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1983. P. 26—34.
  20. Ryss I.G. Khimiya ftora i ego neorganicheskikh soedinenij [Chemistry of fluorine and its inorganic compounds]. Moscow: Goskhimizdat, 1956.
  21. Galkin N.P., Krutikov A.B. Tekhnologiya ftora [Technology of fluorine]. Moscow: Gosatomizdat, 1968.
  22. Galkin N.P., Majorov A.A., Veryatin V.U., Sudarikov B.N., Nikolaev N.S., Shishkov YU.D., Krutikov A.B. Khimiya i tekhnologiya ftoristyh soedinenij urana [Chemistry and technology of uranium fluorides]. Moscow: Gosatomizdat, 1961.
  23. Korolev Yu.M. Synthesis of WF<sub>6</sub> by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor. *Proc. Chem.* 2014. Vol. 11. P. 73—77.
  24. Korolev Yu.M. Optimization of fluorination of the tungsten powder with fluorine in a reactor with an immobile layer with the provision of green requirement. *Russ. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 6. P. 544—554.
  25. Osnovnye svoystvav neorganicheskikh ftoridov [Basic properties of inorganic fluorides]. Ed. N.P. Galkin. Moscow: Atomizdat, 1976.
  26. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563—1574.
  27. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracii vrednykh veshchestv v vozduhe rabochej zony [Instruction for the measurement of concentration of harmful substances in the air of the working area]. Vol. XXI. Moscow: Minzdrav of USSR, 1986.
  28. Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H. Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
  29. Krasovskij A.I., Chuzhko R.K., Tregulov V.R., Balahovskij O.A. Ftoridnyj process polucheniya vol'frama [Fluoride process of tungsten producing]. Moscow: Nauka, 1981.
  30. Lahotkin Yu.V., Kuz'min V.P., Goncharov V.L., Dushik V.V. Ftoridnye processy osazhdeniya vol'frama, ego splavov s tugoplavkimi metallami i uglerodom [Fluoride process of

- deposition of tungsten, its allows with refractory metals and carbon]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 45.
31. Vybyvanec V.I., Kosuhin V.V., Cherenkov A.V., Shilkin G.S. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya vysokochistyh vol'framovykh izdelij [Fluoride technology of producing pure tungsten objects]. In: *Fiziko-tekhnicheskie problemy atomnoj ehnergetiki i promyshlennosti* [Physical and technical problems of atomic energy and industry]. Tomsk: TPU, 2010. P. 129.
  32. Ivanov V.V., Nechiporenko E.P., Krivoruchko V.M., Sagalovich V.V. Kristallizatsiya tugoplavkih metallov iz gazovoy fazy [Crystallization of refractory metals from gas phase]. Moscow: Atomizdat, 1974.
  33. Korolev Yu.M., Sorkin V.A. Production and application of CVD tungsten. In: *High temperature and wear resistant materials in a world changing technology*: Proc. Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 8–12 May, 1989). Tirolia, Innsbruck. 1989. Vol. 1: Refractory Metals. P. 247–256.
  34. Shroff A.M., Deival G. Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum. *High temperatures. High pressures*. 1971. Vol. 3. P. 695–712.
  35. Sorkin V.A., Korolev Yu.M., Morozova O.V., Kornetov O.P. Poluchenie tigdej iz gazofaznogo ftoridnogo vol'frama [Production of crucibles from fluoride tungsten]. In: *Poluchenie i svoystva materialov na osnove molibdena i vol'frama* [Producing and properties of materials on base molybdenum and tungsten]. Moscow: Metallurgiya, 1987. P. 29–34.
  36. Makaseev A.Yu., Brendakov V.N., Murlyshev A.P., Volchkov V.S. Modelirovanie processa vyrashchivaniya vol'framovykh tigdej putem vodorodnogo vosstanovleniya WF<sub>6</sub> [Modeling of deposition of tungsten crucibles by hydrogen reduction WF<sub>6</sub>]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 46.
  37. Korolev Yu.M., Sorkin V.A., Fastovskij V.S. Kombinirovannyj material na osnove gazofaznogo vol'frama [Combined material on base CVD-tungsten]. In: *Tekhnologicheskie i ehkspluatatsionnye svoystva molibdenovykh i vol'framovykh splavov* [Technological and exploitative properties of alloys of molybdenum and tungsten]. Moscow: CNIICvet-met ekonomiki i informacii, 1991. P. 50–56.
  38. Malashenko I.S., Fastovskij V.S., Izotov V.M., Abalihin A.V. Vliyanie plasticheskoy deformatsii i termicheskoy obrabotki na mehanicheskie svoystva gazofaznogo vol'frama [Influence of plastic deformation and thermal processing for mechanical properties gas-phase tungsten]. In: *Tverdye splavy i tugoplavkie metally* [Refractory and hard metals]. Moscow: Metallurgiya, 1976. P. 231–237.
  39. Fastovskij V.S., Kolchin O.P., Naumkin O.P., Abalihin A.V. Struktura i svoystva deformirovannykh polufabrikatov iz gazofaznogo vol'frama [Structure and properties of gas-phase tungsten semi-products after deformation]. In: *Tverdye splavy i tugoplavkie metally* [Refractory and hard metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975. P. 232–238.
  40. Korolev Yu.M., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Izhvanov L.A. Poluchenie prutkov iz ftoridnogo vol'frama [Producing of rods of fluoride tungsten]. *Tsvet. metally*. 1978. No. 3. C. 69–70.
  41. Morozova O.V., Korolev Yu.M., Kornetov O.P., Kesaev T.M. Poluchenie prutkovykh zagotovok iz vol'frama vysokoy chistoty vosstanovleniem ego geksaftorida vodorodom [Production of rod semi-products from pure tungsten by hydrogen reduction of its hexafluoride]. In: *Metallurgiya vol'frama i molibdena* [Metallurgy of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1982. P. 39–44.
  42. Sorkin V.A., Korolev Yu.M., Kornetov O.P., Morozova O.V., Kesaev T.M., Hugaev M.H. Mnogopozitsionnaya reaktsionnaya kamera dlya polucheniya prutkov iz ftoridnogo vol'frama [Multi-positions reaction chamber for production of rods from fluoride tungsten]. In: *Metallurgiya i metallovedenie vol'frama i molibdena* [Metallurgy and material science of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1983. P. 28–32.
  43. Korolev Yu.M., Shapovalova I.I., Morozova O.V., Romashov V.M. Izmenenie struktury gazofaznogo vol'frama pri rotatsionnoj kovke [Structural changes of CVD tungsten for rotational forging]. In: *Poluchenie i svoystva tugoplavkih materialov* [Producing and properties of refractory materials]. Moscow: Metallurgiya, 1989. P. 78–81.
  44. Korolev Yu.M., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Pobedash N.V., Izhvanov L.A. Poluchenie trub iz vol'frama vodorodnym vosstanovleniem ego geksaftorida [Production of tungsten tube by hydrogen reduction its hexafluoride]. In: *Elektronnaya tekhnika. Ser. 7. Tekhnologiya, organizatsiya proizvodstva i oborudovanie* [Electronic technic. Ser. 7. Technology, organization of production and aequipment]. 1979. Vol. 3 (94). P. 3–9.
  45. Heestand R.L., Leitten C.F. Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process. In: *Refractory Metals and Alloys*: Proc. 3-th Int. Conf. (Los Angeles, December, 1966). N.Y.-London-Paris, 1966. Appl. aspect. P. 113–125.
  46. Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G. Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material. In: *Termionic electrical power generation*: Proc. Int. Conf. (London, Sept. 20–24. 1965). P. 542–553.
  47. Thin wall tungsten tubing prodused by vapor deposition. *Mater. Design Eng.* 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.

## ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА

© 2016 г. **О.В. Чернышова, Д.К. Канагатов, Д.В. Дробот**

Московский технологический университет

*Статья поступила в редакцию 17.07.15 г., доработана 30.10.15 г., подписана в печать 05.11.15 г.*

Изложены результаты электрохимической переработки жаропрочного сплава марки ЖС32-ВИ, реализованной в гальваностатическом режиме в азотнокислом электролите. Проведены эксперименты по электрохимическому растворению в гальваностатическом режиме этого сплава с использованием раствора азотной кислоты с концентрацией 100 г/л при различных значениях плотности тока. Показано, что происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы — ниобий, тантал, молибден и вольфрам, а в электролит переходят частично кобальт и рений и основное количество алюминия, хрома и никеля. Предложена принципиальная технологическая схема переработки сплава ЖС32-ВИ, в которой получение и отделение основной массы никеля и кобальта осуществляются на первой стадии, с формированием металлического Ni—Co-содержащего осадка.

**Ключевые слова:** жаропрочный сплав ЖС32-ВИ, никелевый концентрат, рений, контролируемый анодный потенциал, электрохимическая переработка, электрохимическое выделение.

**Чернышова О.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия и технология редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов» Института тонких химических технологий Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: oxcher@mitht.ru.

**Дробот Д.В.** — докт. хим. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

**Канагатов Д.К.** — магистр той же кафедры.

**Для цитирования:** Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 42–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-42-48.

*Chernyshova O.V., Kanagatov D.K., Drobot D.V.*

### Nickel-cobalt concentrate production under the processing of rhenium-containing high-temperature alloy

The article describes the results of HAS32-VI superalloy electrochemical processing in nitric acid solutions in galvanostatic mode. Experiments were conducted for electrochemical dissolution of HAS32-VI superalloy in galvanostatic mode using nitric acid with a concentration of 100 g/l at different values of anode current density. It is found that this leads to quantitative separation of superalloy HAS32-VI components. The anode slurry is the concentrate of refractory metals — niobium, tantalum, molybdenum and tungsten. Cobalt, rhenium and the principal amount of aluminum, chromium and nickel partially pass into electrolyte. The flow diagram of HAS32-VI superalloy processing was suggested that provides for generation and separation of the principal nickel and cobalt amount at the first stage with the formation of Ni—Co-containing metal sediment.

**Keywords:** HAS32-VI superalloy, nickel concentrate, rhenium, controlled anode potential, electrochemical processing, electrowinning.

**Chernyshova O.V.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of Department of chemistry and technology of rare and dispersed elements, and nanoscale composite materials, Moscow Technological University (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo prosp., 86). E-mail: oxcher@mitht.ru.

**Drobot D.V.** — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the same Department. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

**Kanagatov D.K.** — Master's Student of the same Department.

**Citation:** Chernyshova O.V., Kanagatov D.K., Drobot D.V. Poluchenie nikel'-kopal'tovogo kontsentrata pri pererabotke reniisoderzhashchego zharoprochnogo splava. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 42–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-42-48.

## Введение

Жаропрочные материалы применяются в авиационной, энергомашиностроительной, ракетно-космической и другой технике. Одно из первых

мест в этом сегменте промышленности занимают жаропрочные никелевые сплавы. К настоящему времени в мире накопилось большое количество

изделий из жаропрочных Ni-сплавов, срок службы которых истек. Высокая стоимость компонентов, содержащихся в них (рений, тантал, кобальт и др.), обуславливает необходимость их возврата в сферу промышленного производства. Одним из эффективных и перспективных направлений в технологии переработки металлических отходов редких тугоплавких металлов являются процессы, основанные на электрохимических методах. Они позволяют с высокими технологическими и экономическими показателями осуществлять регенерацию таких отходов [1–17].

Целью настоящей работы являлось выявление закономерностей электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ следующего состава, мас. %:

|          |       |          |       |
|----------|-------|----------|-------|
| Re ..... | 4,0   | Ta ..... | 4,0   |
| Co ..... | 9,3   | Nb ..... | 1,6   |
| W .....  | 8,6   | Mo ..... | 1,1   |
| Y .....  | 0,005 | C .....  | 0,16  |
| La ..... | 0,005 | B .....  | 0,15  |
| Al ..... | 6,0   | Ce ..... | 0,025 |
| Cr ..... | 5,0   | Ni ..... | 60,05 |

Процесс проводился в гальваностатическом режиме в азотнокислом электролите.

## Методика исследований

Электрохимическое растворение жаропрочного сплава ЖС32-ВИ проводили с помощью электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработки ООО ИП «Тетран», г. Москва), использующего некомпенсационный способ измерения потенциала [18]. Комплекс работает в двух режимах:

- исследовательский — осуществляет сбор информации об объекте изучения, далее в диалоговом режиме с участием оператора выбираются и устанавливаются параметры технологического процесса;
- технологический — выполняется в автоматическом порядке и реализуется в двух вариантах:
  - режим поддержания потенциала — комплекс осуществляет технологический процесс при установленном оператором потенциале (потенциостатический),
  - режим поддержания тока — комплекс поддерживает установленный ток (гальваностатический).

Электрохимическая ячейка представляет собой емкость из фторопласта объемом 300 мл, анод — фрагмент лопасти лопатки из жаропрочного сплава ЖС32-ВИ площадью 10 см<sup>2</sup>, катод — титановая (BT1-0) пластина площадью 12 см<sup>2</sup>.

Убыль массы электрода определялась на аналитических весах AND GR-300 с классом точности измерений  $\pm 0,0001$  г при температуре 20–25 °С. Элементный анализ проводился с использованием ICP масс-спектрометра ELAN DRC-e («Perkin Elmer», Канада). Размеры частиц полученных катодных осадков определялись путем измерения динамического светорассеяния на анализаторе Delsa™ Nano, PN A54412AA для оценки размера субмикронных частиц и зета-потенциала. Рентгеновские исследования порошков проводились на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (CuK $\alpha$ -излучение, непрерывное (1 град/мин) вращение образца с шагом 0,02° и экспозицией 10 с) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ \div 90^\circ$ .

## Результаты и их обсуждение

Существуют два подхода к переработке жаропрочных сплавов: один из них заключается в поэтапном извлечении компонентов сплава в раствор электролита с последующим выделением их из раствора; другой — предполагает совместное извлечение всех ценных компонентов сплава в раствор и их последующее селективное извлечение в виде металлов или соединений.

На основании литературных данных и ранее проведенных исследований выявлена целесообразность применения кислых электролитов на основе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> [1, 4, 5, 9, 10, 14]. Нами выбрана азотная кислота с концентрацией 100 г/л, обеспечивающая максимальную скорость растворения сплава с получением катодного никельсодержащего продукта. Меньшая концентрация кислоты ведет к снижению скорости растворения сплава (менее 0,030 г/(ч·см<sup>2</sup>)), а при C<sub>HNO<sub>3</sub></sub>  $\geq$  250 г/л растет вероятность выделения оксидов азота.

Электрохимическую переработку жаропрочного сплава осуществляли в гальваностатическом режиме, использование которого обусловлено возможностью его реализации на технологическом оборудовании, существующем на большинстве предприятий переработки вторичного и техногенного сырья.

Выбор величин силы тока определялся следующим: при  $I < 0,5$  А процесс протекает с низкой

Таблица 1

**Влияние силы тока на скорость анодного растворения в гальваностатическом режиме**

| $I, A$ | $i, A/cm^2$ | Концентрация, г/л |      |      |      |      | $v, г/(ч·см^2)$ | $BT_{Ni}, \%$ |
|--------|-------------|-------------------|------|------|------|------|-----------------|---------------|
|        |             | Ni                | Re   | Co   | Al   | Cr   |                 |               |
| 0,5    | 0,05        | 10,90             | 1,06 | 0,46 | 0,08 | 0,05 | 0,030           | 58,5          |
| 1,0    | 0,10        | 10,43             | 1,08 | 0,35 | 0,10 | 0,05 | 0,045           | 59,1          |
| 1,5    | 0,15        | 12,10             | 1,13 | 0,39 | 0,18 | 0,11 | 0,055           | 58,9          |
| 2,0    | 0,20        | 15,65             | 1,37 | 0,56 | 0,21 | 0,18 | 0,056           | 49,9          |
| 2,5    | 0,25        | 17,03             | 1,86 | 0,61 | 0,29 | 0,20 | 0,055           | 48,9          |

Примечание. Параметры процесса: электролит азотнокислый,  $C_{HNO_3} = 100$  г/л,  $\tau = 2$  ч,  $t = 20 \pm 25$  °C.

скоростью, что отрицательно сказывается на его производительности в целом, а при  $I > 2,5$  А возрастает доля нежелательных процессов (например, выделение кислорода).

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию величины силы тока на скорость ( $v$ ) анодного растворения сплава ЖС32-ВИ в азотнокислом электролите при  $C_{HNO_3} = 100$  г/л. Для каждого опыта использовали новый анод, представляющий собой фрагмент лопасти лопатки из исследуемого сплава ЖС32-ВИ площадью  $S = 10$  см<sup>2</sup>.

Скорость его растворения рассчитывали по потере массы:

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S\tau},$$

где  $m_1$  — исходная масса образца,  $m_2$  — его масса после электрохимического растворения,  $S$  — рабочая площадь электрода,  $\tau$  — время процесса.

В азотнокислом электролите ( $C_{HNO_3} = 100$  г/л) с использованием гальваностатического режима суммарно переработано 191,22 г жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. В результате получено 125,85 г катодного осадка и 59,37 г анодного шлама, химический состав которых представлен в табл. 2 и 3.

Из приведенных данных следует, что при растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при силе тока в диапазоне значений 0,5—2,5 А происходит количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы — ниобий, тантал, молибден и вольфрам, а в электролит переходят главным образом основные количества хрома и никеля. При достижении в растворе концентрации никеля около 5—7 г/л начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного с кобальтом осадка. Суммарное содержание

Таблица 2

**Химический состав анодных шламов, полученных при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме**

| Элемент | Образец 1 |        | Образец 2 |        | Образец 3 |        |
|---------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
|         | г         | мас. % | г         | мас. % | г         | мас. % |
| Al      | 0,96      | 7,63   | 1,97      | 6,98   | 0,97      | 5,23   |
| Cr      | 0,49      | 3,88   | 1,11      | 3,95   | 0,35      | 1,88   |
| Co      | 0,79      | 6,23   | 1,48      | 5,23   | 0,78      | 4,23   |
| Ni      | 5,19      | 41,09  | 7,34      | 25,98  | 5,08      | 27,49  |
| Re      | 0,36      | 2,83   | 0,55      | 1,93   | 0,34      | 1,83   |
| Nb      | 0,40      | 3,18   | 1,58      | 5,58   | 1,14      | 6,18   |
| Mo      | 0,49      | 3,89   | 1,76      | 6,22   | 1,45      | 7,89   |
| Ta      | 1,44      | 11,43  | 4,34      | 15,35  | 2,85      | 15,43  |
| W       | 2,50      | 19,84  | 8,13      | 28,78  | 5,51      | 29,84  |

Примечание. Образцы 1—3 соответствуют продуктам электрохимического растворения при разных значениях силы тока:  $I = 0,5$  А (обр. 1),  $1,5$  А (обр. 2) и  $2,5$  А (обр. 3).

Таблица 3

**Химический состав катодных осадков, полученных при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме**

| Элемент | Образец 1 |        | Образец 2 |        | Образец 3 |        |
|---------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
|         | г         | мас. % | г         | мас. % | г         | мас. % |
| Ni      | 31,01     | 84,12  | 46,55     | 82,61  | 25,24     | 77,40  |
| Co      | 5,35      | 14,50  | 8,95      | 15,89  | 6,29      | 19,27  |
| Cr      | 0,41      | 1,10   | 0,61      | 1,08   | 0,69      | 2,11   |
| Re      | 0,09      | 0,25   | 0,19      | 0,35   | 0,30      | 0,93   |
| Al      | 0,01      | 0,03   | 0,03      | 0,05   | 0,09      | 0,26   |

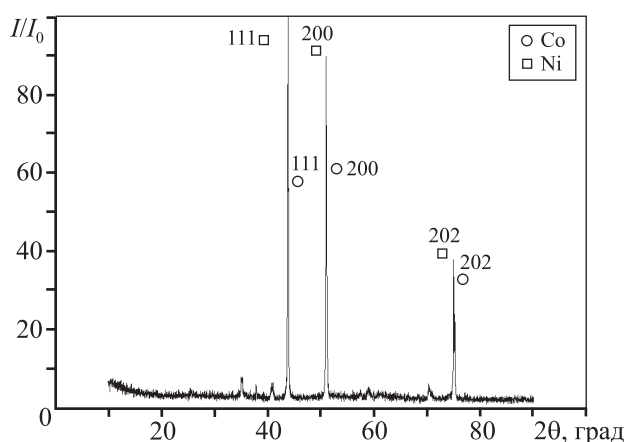
никеля и кобальта в катодных осадках превышает 96 %.

Данные рентгенофазового анализа катодного

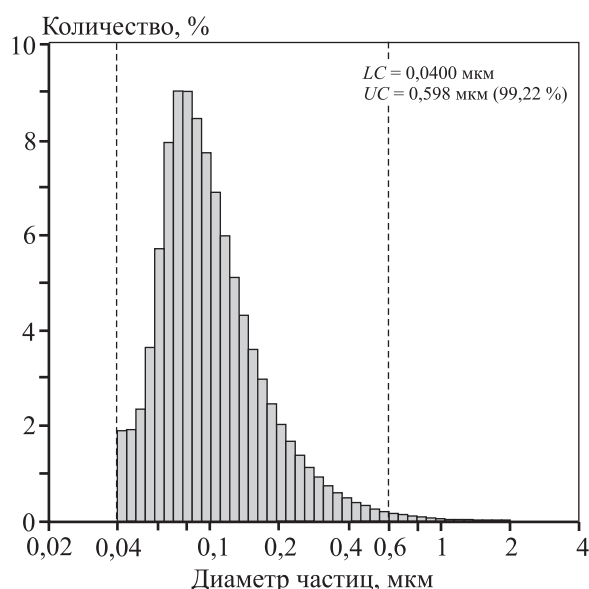
Таблица 4

**Идентификация рентгенограмм катодного осадка (обр. 2) при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при  $I = 1,5$  А**

| Фаза | Катодный осадок 2 |         | Карточка (PDF-2) № 96-901-3032 |         |
|------|-------------------|---------|--------------------------------|---------|
|      | $2\theta$ , град  | $I$ , % | $2\theta$ , град               | $I$ , % |
| Ni   | 43,78             | 100     | 43,71                          | 1000,0  |
|      | 50,98             | 89,8    | 50,92                          | 449,5   |
|      | 74,94             | 37,9    | 74,88                          | 219,3   |
| Фаза | Катодный осадок 2 |         | Карточка (PDF-2) № 96-901-2933 |         |
|      | $d$ , Å           | $I$ , % | $d$ , Å                        | $I$ , % |
| Co   | 43,82             | 71,1    | 43,76                          | 1000,0  |
|      | 51,02             | 65,2    | 50,97                          | 447,4   |
|      | 75,01             | 26,5    | 74,96                          | 216,3   |



**Рис. 1.** Рентгенограмма катодного осадка 2, полученного при анодном растворении сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при  $I = 1,5$  А



**Рис. 2.** Гранулометрический состав катодного осадка 2

осадка, полученного при переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при силе тока 1,5 А (рис. 1), свидетельствуют о том, что он представляет собой механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта. Аналогичные результаты получены и для обр. 1 ( $I = 0,5$  А). При повышении силы тока происходит увеличение содержания рения и алюминия в катодном осадке, что подтверждается данными РФА — появляются фазы  $Al_{14}Co_3Ni_3$  (карточка PDFWINPDF-2 № 46-1062) и  $AlRe$  (карточка PDFWINPDF-2 № 29-0078), а фазы, содержащей хром, не обнаружено.

По результатам гранулометрического анализа катодных осадков, полученных при различной силе тока, установлено, что 99 % зерен имеют размер в диапазоне от 0,040 до 0,598 мкм (рис. 2). Отличие заключается в незначительном увеличении мелкой фракции с ростом силы тока.

Таким образом, основные закономерности электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ могут быть сформулированы следующим образом:

— с ростом плотности тока наблюдается существенное различие в поведении металлов V—VI и VII групп Периодической системы, входящих в состав сплава ЖС32-ВИ при его электрохимическом растворении: так, например, содержание ниобия в анодном шламе возрастает с 3,18 до 6,18 мас.%, тогда как концентрация рения уменьшается с 2,83 до 1,83 мас.% при плотности тока 0,05 и 0,25 А/см<sup>2</sup> соответственно;

— при плотности тока 0,05—0,15 А/см<sup>2</sup> достигается оптимальное соотношение скоростей растворения никеля, кобальта и рения, что обеспечивает

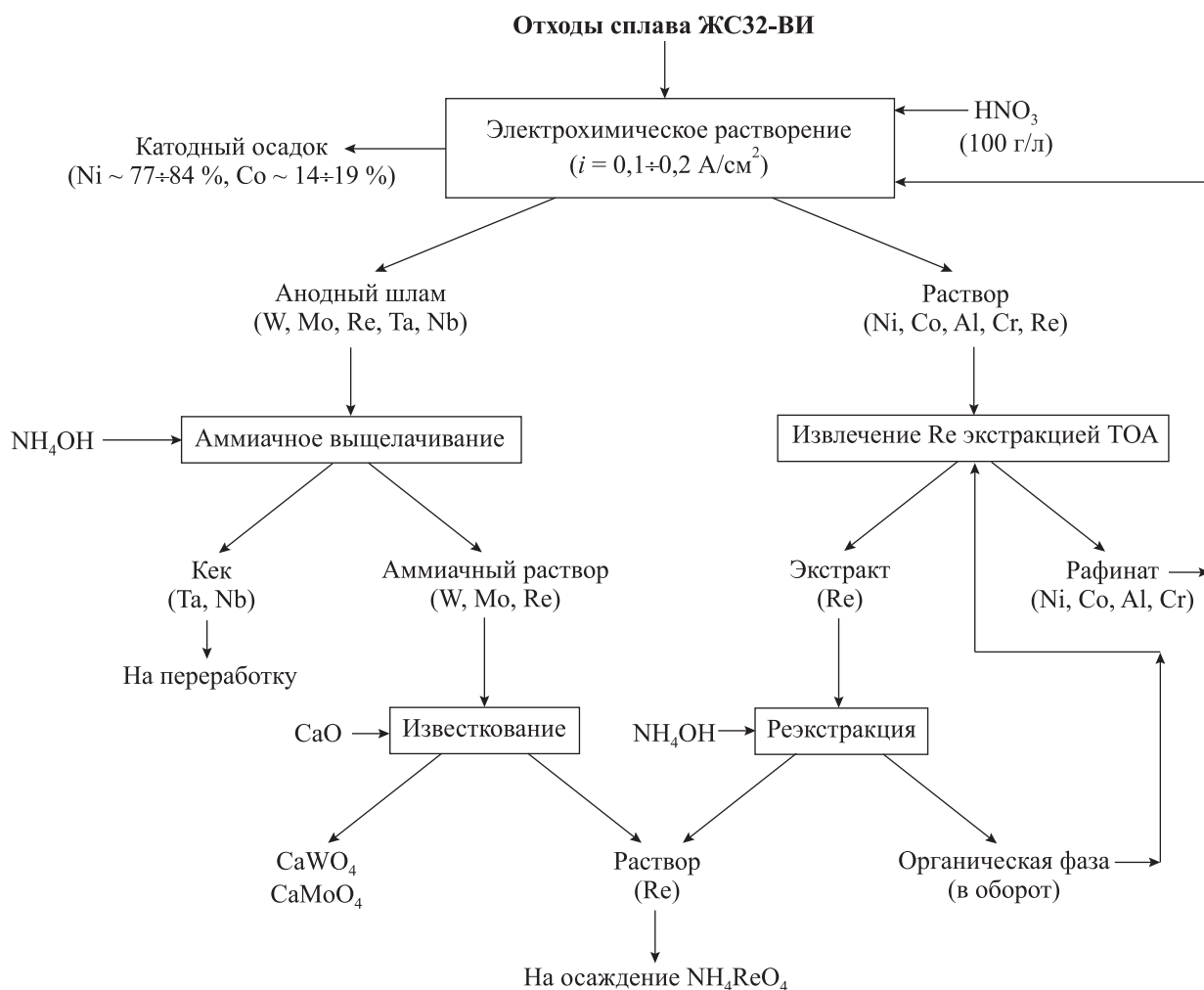


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ

получение катодного осадка с содержанием суммы никеля и кобальта не менее 96 %;

— с ростом плотности тока от 0,05 до 0,25 А/см<sup>2</sup> наблюдается незначительное увеличение мелкой фракции в катодном осадке: размер от 0,040 до 0,598 мкм имеют 99,17 и 99,32 % зерен соответственно.

На основе проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ (рис. 3), включающая основные стадии:

— электрохимическое растворение в азотно-кислом электролите с получением основной массы никеля и кобальта в виде металлического никель-кобальтового концентрата и анодного шлама;

— выщелачивание анодного шлама раствором аммиака с переводом в раствор вольфрама, молибдена и рения и получением кека — концентрата ниобия и тантала;

— осаждение CaWO<sub>4</sub> и CaMoO<sub>4</sub> из аммиачного раствора с получением товарного продукта — искусственного шеелита;

— экстракционное извлечение рения (например, TOA) из азотнокислого электролита;

— реэкстракция рения раствором аммиака;

— осаждение перрената аммония.

## Выводы

1. Показано влияние силы тока/плотности тока на скорость электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ. Установлено, что при  $I = 1,5$  А ( $i = 0,15$  А/см<sup>2</sup>) достигается максимальная скорость растворения сплава 0,055 г/(ч·см<sup>2</sup>). Выход по току для никеля составляет 58,9 %.

2. При проведении электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ в гальваностатическом режиме при  $I = 1,5$  А получен катодный осадок с

содержанием 83 % никеля, 16 % кобальта. При этом 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне размеров от 0,040 до 0,598 мкм.

3. Предложена принципиальная технологическая схема переработки сплава ЖС32-ВИ. Отделение основной массы никеля и кобальта осуществляется на первой стадии с получением металлического Ni—Co-содержащего осадка.

## Литература

1. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processing. TMS Annual Meeting, 1993. P. 1211—1220.
2. Satya Prasad V., Sambasiva Rao A., Prakash U., Ramakrishna Rao V., Krishna Rao P., Krishna M. Gupta. Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting // *ISIJ Int.* 1996. Vol. 36(12). P.1459—1464. DOI: 10.2355/isijinternational.36.1459.
3. Ramachandra Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
4. Sibley S.F. Flow studies for recycling metal commodities in the United States. Virginia. Reston: US Geological Survey, 2004.
5. Worrell E., Reuter M.A. Handbook of recycling: State-of-the-art for practitioners. Analysts and scientists. Elsevier, 2014.
6. Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы // *Металлы*. 2014. No. 1. С. 25—27.
7. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений: Пат. 2401312 (РФ). 2010.
8. Stolle V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel Ju., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 (DE). 2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kümme W., Schlöb M. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys: Pat. 5776329 (USA). 1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel Ju., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps: Pat. 1312686 (EP). 2008.
11. Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Jha M.K., Kim B.S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges // *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. Iss. 14. P. 4671—4686.

12. Шупачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. No. 20. С. 365—368.
13. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // *Электрометаллургия*. 2010. No. 7. С. 29—33.
14. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля // *Цвет. металлы*. 2011. No. 11. С. 39—43.
15. Чернышова О.В., Дробот Д.В., Чернышов В.И., Махонько М.В. Способ извлечения никеля при электрохимической переработке жаропрочных никелевых сплавов: Пат. 2542182 (РФ). 2013.
16. Redden L.D., Greaves J.N. The technical and economic aspects of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy scrap utilizing a double-membrane electrolytic cell // *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 29. Iss. 1-3. P. 547—565.
17. Malliten I., Kustuch Ju., Scholz V., Müller H. Refining and recycling of the nickel based heat-resistant alloy used in aviation // *Proc. 3-rd Int. Conf. on Life cycle management (LCM-2007)*. Zurich, 2007.
18. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током: Пат. 2106620 (РФ). 1998.

## References

1. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processing. TMS Annual Meeting, 1993. P. 1211—1220.
2. Satya Prasad V., Sambasiva Rao A., Prakash U., Ramakrishna Rao V., Krishna Rao P., Krishna M. Gupta. Recycling of superalloy scrap through electro slag remelting. *ISIJ Int.* 1996. Vol. 36(12). P. 1459—1464. DOI: 10.2355/isijinternational.36.1459.
3. Ramachandra Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
4. Sibley S.F. Flow studies for recycling metal commodities in the United States. Virginia. Reston: US Geological Survey, 2004.
5. Worrell E., Reuter M.A. Handbook of recycling: State-of-the-art for practitioners. Analysts and scientists. Elsevier, 2014.
6. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levin A.M., Levchuk O.M. Kompleksnaya elektrokhimicheskaya tekhnologiya pererabot-

- ki otkhodov zharoprochnykh nikel'nykh splavov, sodershashchikh renii, vol'fram, tantal, niobii i drugie tsennye metally [Integrated electrochemical technology waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium, tungsten, tantalum, niobium and other precious metals]. *Metally*. 2014. No. 1. P. 25—27.
7. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M., Palant A.V., Levin A.M. Sposob elektrokhimicheskoi pererabotki metallicheskih otkhodov zharoprochnykh nikel'nykh splavov, sodershashchikh renii [A method of electrochemical processing of metal waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium]: Pat. 2401312 (RF). 2010.
8. Stolle V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel Ju., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 (DE). 2003.
9. Krynitz U., Olbrich A., Kumme W., Schloh M. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys: Pat. 5776329 (USA). 1998.
10. Stoller V., Olbrich A., Meese-Marktscheffel Ju., Mathy W., Erb M., Nietfeld G., Gille G. Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps: Pat. 1312686 (EP). 2008.
11. Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Jha M.K., Kim B.S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. Iss. 14. P. 4671—4686.
12. Shipachev V.A. Nekotorye tekhnologicheskie priemy vydeleniya i ochistki reniya iz zharoprochnykh splavov [Some technological methods for isolation and purification of rhenium from superalloys]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2012. No. 20. P. 365—368.
13. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M. Kompleksnaya elektrokhimicheskaya pererabotka metallicheskih otkhodov reniiisodershashchego zharoprochnogo nikel'evogo splava v sernokislykh elektrolitakh [Integrated electrochemical processing of metal waste rhenium-containing heat-resistant nickel alloy in sulfuric acid electrolytes]. *Elektrometallurgiya*. 2010. No. 7. P. 29—33.
14. Petrova A.M., Kasikov A.G., Gromov P.B. Izvlechenie reniya iz otkhodov slozhnolegirovannykh zharoprochnykh splavov na osnove nikelya [Extraction of rhenium from waste complexly superalloys based on nickel]. *Tsvet. metally*. 2011. No. 11. P. 39—43.
15. Chernyshova O.V., Drobot D.V., Chernyshov V.I., Makhon'ko M.V. Sposob izvlecheniya nikelya pri elektrokhimicheskoi pererabotke zharoprochnykh nikel'nykh splavov [The method of extraction of nickel in electrochemical processing of heat-resistant nickel alloys]: Pat. 2542182 (RF). 2013.
16. Redden L.D., Greaves J.N. The technical and economic aspects of producing high-purity cobalt and nickel from superalloy scrap utilizing a double-membrane electrolytic cell. *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 29. Iss. 1-3. P. 547—565.
17. Malliten I., Kustuch Iu., Scholz V., Müller H. Refining and recycling of the nickel based heat-resistant alloy used in aviation. In: *Proc. 3-rd Int. Conf. on Life cycle management (LCM-2007)*. Zurich, 2007.
18. Gaidarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Yu.I. Sposob izmereniya potentsiala rabochego elektroda elektrokhimicheskoi yacheiki pod tokom [Method of measuring the potential of the working electrode of an electrochemical cell under a current]: Pat. 2106620 (RF). 1998.

## ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2016 г. М.С. Варфоломеев, В.С. Моисеев, Г.И. Щербакова

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ), г. Москва

Государственный научно-исследовательский институт  
химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва

*Статья поступила в редакцию 05.6.15 г., доработана и подписана в печать 19.01.16 г.*

Рассмотрены вопросы применения алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих при изготовлении высокотермостойких керамических корундовых форм. Эта технология является перспективным направлением в создании керамических оболочковых форм для точного сложного профиля литья отливок ответственного назначения из титановых сплавов. Использование в литейных цехах бескремнеземных связующих, обладающих рядом преимуществ по сравнению с наиболее распространенными в настоящее время, позволяет решить многие вопросы, связанные с термохимической устойчивостью керамических форм, а также снизить объем отделочных операций и брак при литье деталей из химически активных металлов и сплавов, обеспечивая повышение качества точных отливок ответственного назначения.

**Ключевые слова:** литье по выплавляемым моделям, корундовая керамическая форма, этилсиликатное связующее, алюмоорганическое связующее, алюмоиттриевое связующее.

**Варфоломеев М.С.** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии и САПР металлургических процессов» МАИ (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: varfolom2a@yandex.ru.

**Моисеев В.С.** — докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: castingt1p@mati.ru.

**Щербакова Г.И.** — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник ГНИИХТЭОС (105118, г. Москва, Шоссе Энтузиастов, 38). E-mail: galina7479@mail.ru.

**Для цитирования:** Варфоломеев М.С., Моисеев В.С., Щербакова Г.И. Высокотермостойкие керамические формы для литья фасонных отливок из титановых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 49–54.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-49-54.

*Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I.*

### Ceramic high-temperature resistance mould for shaped titanium alloy castings

The study covers organoaluminum and yttrium aluminum binder application in the production of high-heat-resistant ceramic corundum molds. This technology is a promising trend in the manufacturing of ceramic shell molds for precision casting of intricate shape high-duty investment parts of titanium alloys. Foundry shop applications of silica-free binders having a number of advantages over most popular ones at the moment addresses many issues associated with thermochemical stability of ceramic molds and reduces the scope of finishing operations along with rejection rate when casting parts of reactive metals and alloys, thus providing improved quality of high-duty investment castings.

**Keywords:** investment casting, ceramic corundum molds, ethyl-silicate binder, organoaluminum binder, yttrium aluminum binder.

**Varfolomeev M.S.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department «Computer aided design systems and technologies of metallurgical processes», Moscow Aviation Institute (National Research University) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3). E-mail: varfolom2a@yandex.ru.

**Moiseev V.S.** — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the same Department. E-mail: castingt1p@mati.ru.

**Shcherbakova G.I.** — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (105118, Russia, Moscow, Shosse Enthusiastov, 38). E-mail: galina7479@mail.ru.

**Citation:** Varfolomeev M.S., Moiseev V.S., Shcherbakova G.I. Vysokotermostoikiye keramicheskie formy dlya lit'ya fasonnykh otливоk iz titanovykh spлавov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 49–54.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-49-54.

## Введение

Титан и его сплавы, благодаря своим высоким свойствам, таким как низкая плотность, высокая прочность, хорошая коррозионная стойкость, хладостойкость, немагнитность и ряд других ценных

физико-механических характеристик, применяют в самых различных отраслях промышленности.

Тенденции развития современного производства литых изделий, особенно деталей ответ-

ственного назначения, диктуют необходимость постоянного повышения качества, точности и эксплуатационной надежности. В связи с этим увеличивается доля сложных фасонных отливок из титановых сплавов, получаемых методом литья в керамические формы по выплавляемым моделям.

Однако изготовление литых деталей из таких материалов сопряжено с определенными технологическими трудностями. В частности, в расплавленном состоянии титан и его сплавы активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов. В результате в отливке образуется загрязненный поверхностный слой с увеличенным содержанием примесей внедрения (кислорода, азота, углерода), снижающий эксплуатационную надежность литых титановых изделий из-за повышенной чувствительности к концентрации напряжений [1].

Насыщение поверхностного слоя примесями происходит, прежде всего, вследствие физико-химического взаимодействия металла с газами, выделяющимися из керамической формы, а также при непосредственном контакте с ее материалом.

Одним из путей повышения термохимической стойкости форм является выбор более инертных по отношению к титану исходных связующих и формовочных композиций, исключающих непосредственный контакт металла изделия с материалом формы [2].

Используемые в настоящее время литейные формы обладают рядом существенных недостатков. Наибольшей химической стойкостью по отношению к титану обладают формы на основе углеродных материалов. Они нашли широкое применение как в отечественной, так и зарубежной практике. Однако применение графита в качестве материала форм для литья титановых сплавов значительно увеличивает трудоемкость, стоимость и время процесса изготовления отливок. Кроме того, производство графитовых форм сопряжено с экологически негативными факторами, в частности с выделением графитовой пыли, фенола и тяжелых углеводородов.

Использование керамических форм, полученных на кремнеземных связующих (этилсиликат, кремнезоли), сдерживается образованием на поверхности отливки стеклообразного альфированного слоя с очень высокой твердостью, который растрескивается в процессе эксплуатации. Это приводит к появлению больших сложностей при механической обработке и отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики изделий,

особенно работающих в условиях долговременных знакопеременных нагрузок и вибрации [2–4].

Перспективным путем устранения поверхностного стеклообразного альфированного слоя является создание высокоогнеупорных и термохимически стойких керамических форм, которые должны обеспечить огнеупорность до 2000 °С и сформировать химически инертный барьерный слой [5–8].

В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» на основе алюминийорганических соединений были разработаны алюмоорганическое и алюмоиттриевое связующие для литья по выплавляемым моделям [9, 10]. Совместно с сотрудниками МАИ создана и защищена патентами технология изготовления бескремнеземных керамических форм по выплавляемым моделям при производстве особо ответственных отливок из химически активных сталей и сплавов [11].

Целью данной работы являлось повышение качества литых изделий из титановых сплавов за счет уменьшения трудноудаляемого альфированного слоя путем замены при изготовлении керамических форм традиционных кремнеземных связующих (этилсиликат, кремнезоль) на алюмоорганическое или алюмоиттриевое.

## Методика исследований

Получение алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих осуществляли по методике, описанной в патентах [9, 10].

Керамические формы изготавливали по традиционной технологии литья по выплавляемым моделям путем послойного нанесения на модельный блок керамической суспензии, состоящей из алюмоорганического связующего (5,5 % Al) и наполнителя (пылевидного электрокорунда), с последующей обсыпкой каждого слоя зернистым электрокорундом. Каждый керамический слой отверждали при комнатной температуре во влажной среде и воздушной атмосфере. Всего было нанесено 12 слоев.

Для сравнения качества поверхности отливки была изготовлена керамическая корундовая форма с одним защитным корундовым слоем на алюмоиттриевом связующем. Воскообразную модельную массу удаляли в горячей воде по традиционной технологии.

Прокалку многослойных керамических опытных форм проводили в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 до 1300 °С в атмосфере воздуха и выдержкой в течение 1 ч. Заливку корундовых

форм осуществляли титановым сплавом BT5Л центробежным способом в вакуумной дуговой гарнисажной печи с расходуемым электродом.

Морфологию поверхности и элементный состав контактного слоя керамической формы изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа «Philips» SEM505, оснащенного энергодисперсионным детектором Sapphire Si(Li) тип SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

Газонасыщенный слой на поверхности отливок определяли путем замера микротвердости на косом шлифе. Металлографические исследования шлифов опытных отливок выполняли на растровом электронном микроскопе «Philips» XL30 ESEM, оснащенный энергодисперсионным детектором Sapphire с Si(Li)-кристаллом и ультратонким окном толщиной 1,3 мкм. Количественный и качественный анализы отливок проводили с помощью микроанализатора EDAX.

## Результаты и их обсуждение

Алюмоорганическое связующее представляет собой раствор хелатированных алкоксиалюмоксанов в спирте (этиловом или изопропиловом) и может храниться в герметично закрытой таре неограниченное время. При добавлении в него заданного количества гидрата ацетилацетоната иттрия получали алюмоиттриевое связующее. Это готовые связующие, не требующие какой-либо доработки,

в отличие от широко применяемого в промышленности этилсиликата, использование которого требует проведения в литейных цехах сложной химической операции гидролиза.

При поставках гидролизованного этилсиликата срок его хранения до использования значительно снижается, что отрицательно сказывается на маневренности производства. Кроме того, для обеспечения высоких прочностных свойств керамических форм необходимо применять каталитические процессы сушки с использованием газообразного аммиака. Это снижает длительность сушки, но делает процесс токсичным, пожаро- и взрывоопасным.

Алюмоорганическое и алюмоиттриевое связующие отверждаются при помощи создания в камере сушки влажности более 90 % (см. таблицу).

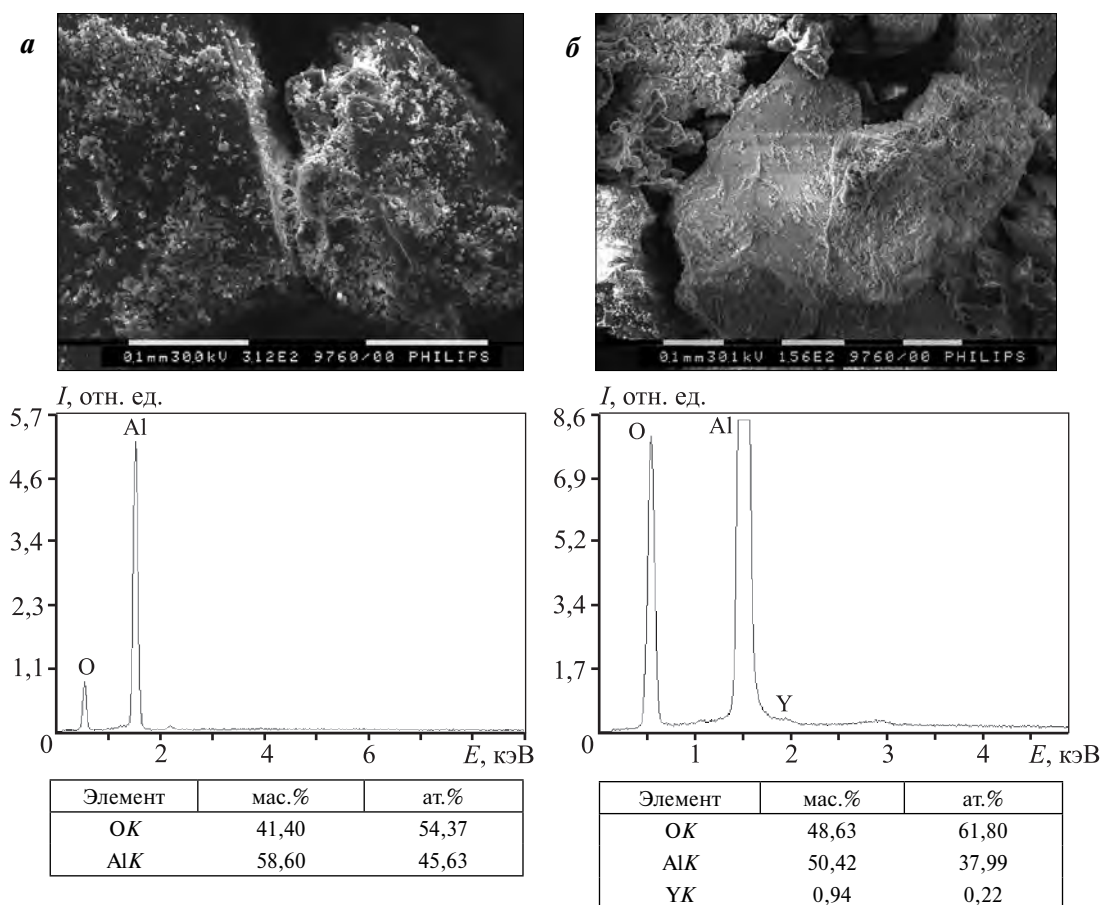
После заливки и выбивки титановых отливок из оболочковых корундовых форм были исследованы микроструктура и химический состав контактной поверхности керамики, а также наличие газонасыщенного (альфированного) слоя в литых изделиях.

Морфология поверхности и элементный состав керамического контактного слоя на алюмоорганическом и алюмоиттриевом связующих, по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1.

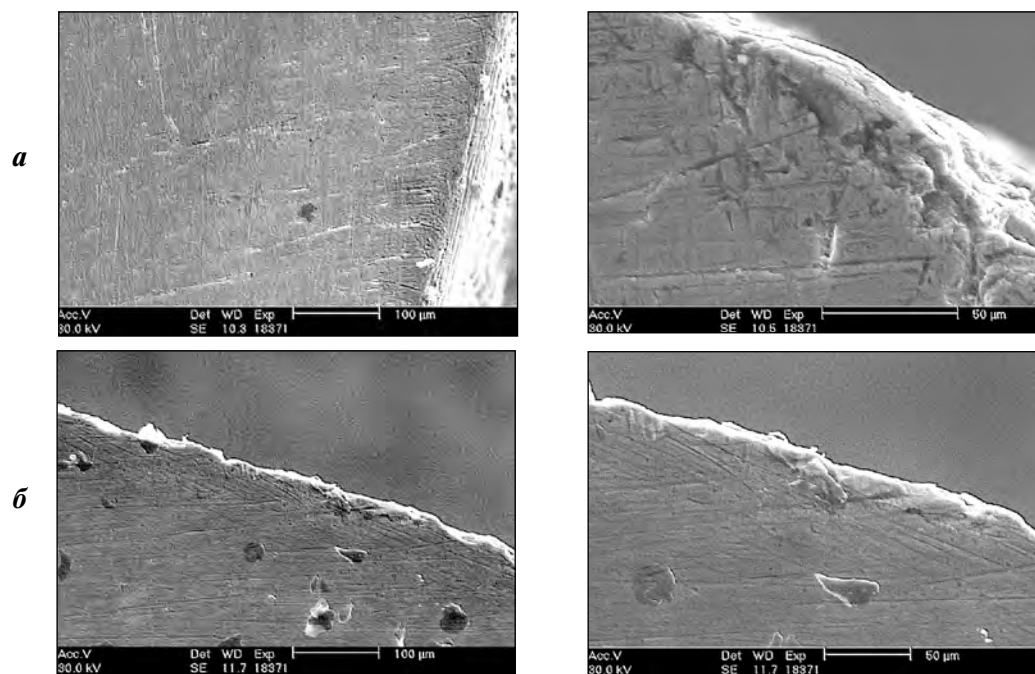
Элементный микроанализ поверхности керамики на алюмоорганическом связующем подтверждает наличие алюминия и кислорода, а при использовании алюмоиттриевого связующего в

## Сравнительные характеристики связующих материалов

| Характеристика                               | Алюмоорганическое                                       | Алюмоиттриевое                                       | Кремнезоли                                                                                                                  | Этилсиликатное                          |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Оксид после термообработки                   | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$                          | $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$                                                                                                              | $\text{SiO}_2$                          |
| Готовность к использованию                   | Готовое связующее                                       |                                                      | Готовое связующее                                                                                                           | Требуется проведения процесса гидролиза |
| Огнеупорность керамической формы, °С         | >1800                                                   | >1800                                                | 1500                                                                                                                        | 1500                                    |
| Стойкость формы к действию сплавов           | Химическая инертность к жаропрочным и титановым сплавам |                                                      | Взаимодействует с компонентами жаропрочного титанового сплава с образованием трудноудаляемого пригара и альфированного слоя |                                         |
| Живучесть связующего в закрытой емкости, сут | Не ограничена                                           |                                                      | Не ограничена                                                                                                               | 10–30                                   |
| Живучесть суспензии в закрытой емкости, сут  | Не ограничена                                           |                                                      | Не ограничена                                                                                                               | 1–5                                     |
| Сушка слоев керамической формы               | Камера с влажностью более 90 %                          |                                                      | Конвективная сушка                                                                                                          | Вакуумно-аммиачная камера               |



**Рис. 1.** СЭМ-изображения и рентгеновские спектры контактного керамического слоя  
**а** – все слои на алюмоорганическом связующем; **б** – защитный слой на алюмоиттриевом связующем



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхностного слоя (торец) титановой отливки

**а** – отливка, полученная в керамической корундовой форме на алюмоорганическом связующем  
**б** – отливка, полученная в керамической корундовой форме с защитным слоем на алюмоиттриевом связующем

контактном слое — алюминия, иттрия и кислорода. На микрофотографиях поверхности контактного слоя видно, что связующие хорошо обволакивают и спекают между собой зерна корунда (см. рис. 1).

Проведены сравнительные исследования поверхности отливок, полученных в керамических формах с использованием различных связующих материалов.

При изучении боковых приповерхностных слоев литых изделий оказалось, что поверхностный слой титановой отливки, полученной в керамической форме на алюмоорганическом связующем, имеет более дефектное строение. На фотографии шлифа (рис. 2, а) видны трещины, проникающие в глубь матрицы на расстояние до 50 мкм.

Поверхностный слой отливки на алюмоиттри-

евом связующем имеет более совершенную структуру. Глубина газонасыщенного (альфированного) слоя не превышает 15 мкм (рис. 2, б).

Количественный элементный анализ наружных контактных слоев титановых отливок показал, что поверхность образцов в обоих случаях обогащена кислородом, также присутствует оксид алюминия (черные включения на рис. 3).

Количественный элементный анализ в середине литого образца соответствует химическому составу заливаемого титанового сплава ВТ5Л.

Исследования распределения микротвердости по глубине титановой отливки показали, что на поверхности литых образцов имеется газонасыщенный слой с микротвердостью 3,3–3,5 ГПа, а в их сердцевине она составляет 2,1–2,3 ГПа.

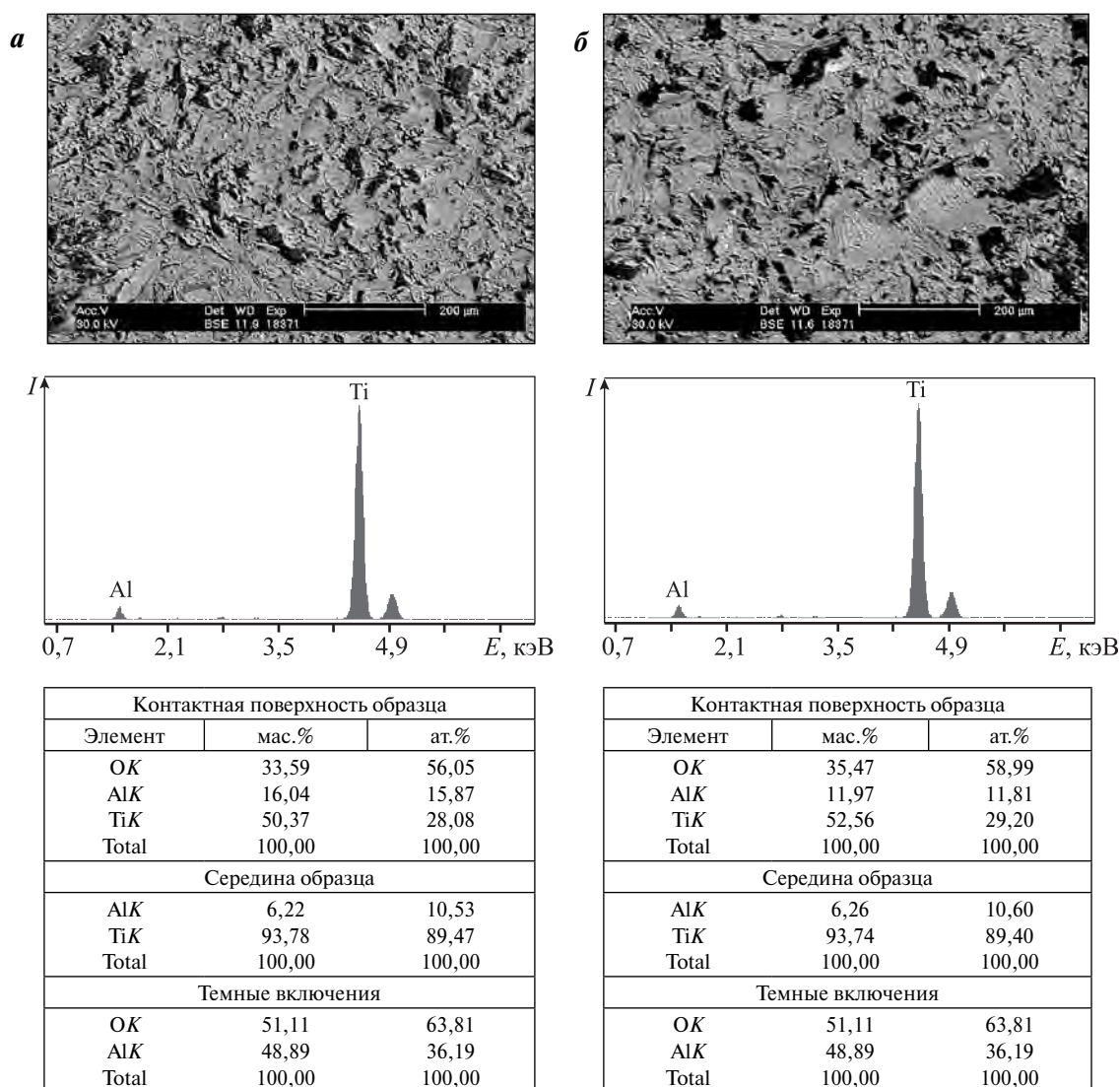


Рис. 3. Микрофотографии боковых поверхностей отливок и элементный состав образцов

а — с использованием алюмоиттриевого связующего; б — с использованием алюмоорганического связующего

## Заключение

Проведен сравнительный анализ качества поверхностей отливки и формы на основе алюмоорганического и алюмоиттриевого связующих после заливки и затвердевания сплава ВТ-5Л. Установлено, что глубина газонасыщенного (альфированного) слоя титановой отливки, полученной в керамической корундовой форме на алюмоиттриевом связующем, не превышает 15 мкм, на алюмоорганическом — 50 мкм.

Результаты сравнительного анализа позволяют сделать вывод, что алюмоиттриевое связующее обеспечивает более высокое качество литых заготовок из сплава ВТ5Л и, как следствие, лучшие эксплуатационные характеристики изделий в условиях долговременных знакопеременных нагрузок.

*Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.*

## Литература

1. Кулаков Б.А., Дубровин В.К., Карпинский А.В., Чесноков А.А. Отливки из интерметаллидных титановых сплавов // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgiya. 2013. Т. 13. No. 1. С. 51—55.
2. Глазунов С.Г., Неуструев А.А. Производство фасонных отливок из титановых сплавов. М.: Metallurgiya, 1998.
3. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Alpha-Case Reduction Mechanism of Titanium Powder-Added Investment Molds for Titanium Casting // J. Mater. Eng. Perform. 2013. P. 28—36. DOI: 10.1007/s11665-013-0859-6.
4. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Influence of  $TiO_2$  on alpha case reaction of  $Al_2O_3$  mould in Ti investment casting // Mater. Sci. Technol. 2013. Vol. 29. No. 12. P. 1453—1462. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000296.
5. Sung S.Y., Kim Y.J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings // Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 405. P. 173—177.
6. Kim M.G., Kim Y.J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys // Mater. Trans. 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745—750.
7. Duarte T.P., Neto R.J., Félix Rui, Lino F.J. Optimization of ceramic shells for contact with reactive alloys // Mater. Sci. Forum. 2008. Vol. 587—588. P. 157—161.
8. Ohkubo C., Hosoi T., Ford J.P., Watanabe I. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys // Dental Mater. 2006. No. 22. P. 268—274.
9. Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Стороженко П.А., Ефимов Н.К., Флорина Е.К., Шемаев Б.И., Муркина А.С. Способ получения полиалкоксиалюмоксанов, бес-

кремнеземное связующее на их основе: Пат. 2276155 (РФ). 2006.

10. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В., Кривцова Н.С. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов: Пат. 2451687 (РФ). 2012.
11. Моисеев В.С., Варфоломеев М.С., Муркина А.С., Щербакова Г.И. Повышение качества литых лопаток ГТД // Литейщик России. 2012. No. 5. С. 36—38.

## References

1. Kulakov B.A., Dubrovin V.K., Karpinskii A.V., Chesnokov A.A. Otlivki iz intermetallidnykh titanovykh splovov [Casting shapes from intermetallic titanium alloys]. Vestnik YuUrGU. Seriya Metallurgiya. 2013. Vol.13. No. 1. P. 51—55.
2. Glazunov S.G., Neustruev A.A. Proizvodstvo fasonnykh otlivok iz titanovykh splovov [Production of shaped castings of titanium alloys]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1998.
3. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Alpha-Case Reduction Mechanism of Titanium Powder-Added Investment Molds for Titanium Casting. J. Mater. Eng. Perform. 2013. P. 28—36. DOI: 10.1007/s11665-013-0859-6.
4. Choi B.-J., Lee S., Kim Y.-J. Influence of  $TiO_2$  on alpha case reaction of  $Al_2O_3$  mould in Ti investment casting. Mater. Sci. Technol. 2013. Vol. 29. No. 12. P. 1453—1462. DOI: 10.1179/1743284713Y.0000000296.
5. Sung S.Y., Kim Y.J. Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. Mater. Sci. Eng. 2005. Vol. 405. P. 173—177.
6. Kim M.G., Kim Y.J. Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys. Mater. Trans. 2002. Vol. 43. No. 4. P. 745—750.
7. Duarte T.P., Neto R.J., Félix Rui, Lino F.J. Optimization of ceramic shells for contact with reactive alloys. Mater. Sci. Forum. 2008. Vol. 587—588. P. 157—161.
8. Ohkubo C., Hosoi T., Ford J.P., Watanabe I. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys. Dental Mater. 2006. No. 22. P. 268—274.
9. Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M., Storozhenko P.A., Efimov N.K., Florina E.K., Shemaev B.I., Murkina A.S. Spособ polucheniya polialkoksialyumoksanov, beskremnezemnoe svyazuyushchee na ikh osnove [A method of producing chelated alkoxyalumoxanes and a silica-free binder based on them]: Pat. 2276155 (RF). 2006.
10. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B., Varfolomeev M.S., Sidorov D.V., Krivtsova N.S. Spособ polucheniya ittriisoderzhashchikh organoalyumoksanov [Method of producing yttrium-containing organoaluminumoxanes]: Pat. 2451687 (RF). 2012.
11. Moiseev V.S., Varfolomeev M.S., Murkina A.S., Shcherbakova G.I. Povyshenie kachestva litykh lopatok GTD [Improving of quality of cast GTE blades]. Liteishchik Rossii. 2012. No. 5. P. 36—38.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МОДИФИЦИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ Al–Sc-СПЛАВОВ

© 2016 г. **О.Ю. Ткачева, И.Г. Бродова, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков**

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева (ИФМ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 26.05.16 г., доработана 05.08.16 г., подписана в печать 17.08.16 г.*

Исследовано влияние режимов термовременной обработки и скорости охлаждения металлических расплавов на закономерности кристаллизации Al–Sc-сплавов, их структуру, свойства и модифицирующую способность. В качестве исходной шихты для литья использовали отливки Al–Sc-сплавов, полученные электролизом солевых расплавов  $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  при 820–850 °С. Установлено, что, меняя величину перегрева расплава и температуру литья, можно в широких пределах варьировать форму, количество и размеры кристаллов. Модифицирующее действие литой и быстрозакаленной лигатур, а также лигатурного сплава, полученного электролизом, протестировано на сплавах Al–4,5%Cu. Наибольший эффект измельчения структуры сплава Al–4,5%Cu–0,4%Sc был достигнут при использовании быстрозакаленной лигатуры.

**Ключевые слова:** сплавы Al–Sc, лигатура литая, лигатура быстрозакаленная, модифицирующая способность, структура, интерметаллиды.

**Ткачева О.Ю.** — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: o.tkacheva@ihite.uran.ru.

**Архипов П.А.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории ИВТЭ УрО РАН. E-mail: arh@ihite.uran.ru.

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН. E-mail: dir@ihite.uran.ru.

**Бродова И.Г.** — докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории цветных сплавов ИФМ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18). E-mail: brodova@imp.uran.ru.

**Для цитирования:** Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al–Sc-сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 55–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-55-64.

*Tkacheva O.Yu., Brodova I.G., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P.*

### Effect of crystallization conditions on structure and modifying ability of Al–Sc alloys

The study covers the impact of thermo-time processing and cooling rate of molten metal on the crystallization regularities, structure, properties and modifying ability of Al–Sc alloys. The Al–Sc alloys obtained by electrolysis in the  $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$  melts at 820–850 °C were used as an initial charge for casting. It was found that changes in overheat values and casting temperatures make it possible to vary the shape, number and size of crystals in a wide range. The modifying effect of the cast and fast-quenched master alloys and alloy produced by electrolysis was tested on Al–4,5%Cu alloys. The greatest refinement of the Al–4,5%Cu–0,4%Sc alloy structure was obtained with the fast-quenched master alloy.

**Keywords:** Al–Sc alloys, cast master alloy, fast-quenched master alloys, modifying ability, structure, intermetallic compounds.

**Tkacheva O.Yu.** — Dr. Sci. (Chem.), Leading Research Scientist, Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UrB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: o.tkacheva@ihite.uran.ru.

**Arkhipov P.A.** — PhD, Senior Researcher, IHTE UrB RAS. E-mail: arh@ihite.uran.ru.

**Zaikov Yu.P.** — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Research Supervisor of IHTE UrB RAS, Head of Department «Technology of electrochemical productions», UrFU. E-mail: dir@ihite.uran.ru.

**Brodova I.G.** — Dr. Sci. (Eng.), Chief Research Scientist, Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Science named by M.N. Mikheev (620137, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 18). E-mail: brodova@imp.uran.ru.

**Citation:** Tkacheva O.Yu., Brodova I.G., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Vliyanie uslovii kristallizatsii na strukturu i modifitsiruyushchuyu sposobnost' Al–Sc-splavov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 55–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-55-64.

## Введение

В настоящее время широкое распространение получают многокомпонентные алюминиевые сплавы, применяемые в авиации и ракетостроении, в состав которых в качестве легирующего элемента добавляется скандий [1–6]. Введение Sc в Al-сплавы осуществляется с помощью лигатур, структура которых оказывает существенное влияние на структурообразование и свойства промышленных сплавов [7–9]. Для легирования и модифицирования Al-сплавов тугоплавкими добавками переходных металлов применяются чушковые лигатуры [7], однако при их использовании часто происходит образование избыточных первичных фаз, резко ухудшающих механические свойства слитков и полуфабрикатов.

Одним из путей повышения модифицирующей способности лигатурных сплавов является разработка новых методов их производства, в основе которых лежит принцип уменьшения размеров и увеличения объемной доли алюминидов, которые играют роль зародышей при кристаллизации Al-сплавов [8, 9]. К таким способам можно отнести температурно-временную обработку и быструю закалку расплава. Целесообразность указанного подхода показана на примере лигатурных сплавов Al–Ti [10] и Al–Zr [11].

Целью данной работы являлось изучение возможности регулирования структуры Al–Sc-лигатур путем оптимизации режимов их производства за счет изменения теплофизических параметров процесса кристаллизации при различных способах синтеза.

## Методика эксперимента

Бинарные сплавы системы Al–Sc получали двумя способами литья, позволяющими варьировать режимы термовременной обработки расплава (ТВОР) и скорость его охлаждения ( $v_{\text{охл}}$ ) в широких пределах. Такой методологический подход с учетом микронеоднородного строения Al–Sc-сплавов дает возможность регулировать число активных зародышевых центров в жидкой фазе и в сочетании с разной скоростью охлаждения расплава менять величину переохлаждения на межфазной границе, которое является движущей силой процесса кристаллизации и определяет форму и скорость роста структурных составляющих [8, 12].

В качестве исходной шихты для литья использовали отливки Al–Sc-сплавов, полученные электролитическим и металлотермическим восстановлением оксида скандия, растворенного в криолитовом расплаве  $\text{KF–NaF–AlF}_3$  [13]. Синтез проводили при температуре 820–850 °C в электролизере, в который подгружали алюминий (А8). Приготовленный расплав Al–Sc сливали с помощью танталового ковша в графитовые изложницы.

Первым способом — литьем в плоскую чугунную изложницу — были отлиты слитки массой ~100 г, содержание Sc в которых составляло 0,28, 0,7, 1,9 и 2,8 %<sup>1</sup>. Режимы термовременной обработки расплава и составы сплавов указаны в табл. 1. Варьировались температуры нагрева расплава ( $t_{\text{н}}$ ) и литья ( $t_{\text{л}}$ ), а также время выдержек при  $t_{\text{н}}$  и  $t_{\text{л}}$  —  $\tau_1$  и  $\tau_2$  соответственно. Кроме того, в таблице указана величина  $\Delta t$  — перегрев расплава над соответствующей составу температурой ликвидуса. Исследованы три режима: низкий перегрев ( $\Delta t_1 = 125 \pm 165$  °C), высокий ( $\Delta t_2 = 265 \pm 325$  °C) и ступенчатая обработка ( $\Delta t_2 \rightarrow \Delta t_1$ ).

Вторым методом — путем центробежного литья в шелевой медный кокиль — были отлиты образцы из сплава Al–1,9%Sc в виде плоских дисков диаметром 100 мм и толщиной 2 мм. Приготовление расплава осуществлялась в высокотемпературной камерной печи ПВК-1.4-25. Режимы ТВОР для данных образцов приведены в табл. 2. Скорость охлаждения расплава при центробежном литье составляла  $v_{\text{охл}} = 10^4$  град/с, а при литье в чугунную изложницу —  $10^2$  град/с.

Таким образом, сопоставляя режимы термовременной обработки расплава и скорости его охлаждения для сплавов разного состава, можно получить обширную информацию о влиянии этих факторов на структуру и свойства закристаллизованных композиций.

Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе Neophot-21 и сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 с приставкой EDAX. Размер структурных составляющих и объемную долю фаз определяли по стандартным методикам количественного анализа с помощью компьютерных программ в металлургическом комплексе Siam-700. Микротвердость ( $H_v$ ) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н (погрешность измерения не превышала 10 %). Твер-

<sup>1</sup> Здесь и далее концентрации приведены в мас. %.

Таблица 1

**Режимы термовременной обработки расплава при получении литой Al–Sc-лигатуры ( $v_{\text{охл}} = 10^2$  град/с)**

| № опыта | $C_{\text{Sc}}, \%$ | $t_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$ | $\tau_1/\tau_2, \text{мин}$ |
|---------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1       | 0,28                | 820                            | 145                        | 820                            | 30                          |
| 2       | 0,28                | 1000                           | 325                        | 1000                           | 30                          |
| 3       | 0,28                | 1000                           | 325                        | 820                            | 30/30                       |
| 4       | 0,7                 | 820                            | 125                        | 820                            | 30                          |
| 5       | 0,7                 | 1000                           | 305                        | 1000                           | 30                          |
| 6       | 0,7                 | 1000                           | 305                        | 820                            | 30/30                       |
| 7       | 1,9                 | 900                            | 165                        | 900                            | 30                          |
| 8       | 1,9                 | 1000                           | 265                        | 1000                           | 30                          |
| 9       | 1,9                 | 1000                           | 265                        | 1000                           | 30/30                       |
| 10      | 2,8                 | 900                            | 120                        | 900                            | 30                          |
| 11      | 2,8                 | 1100                           | 320                        | 1100                           | 30                          |
| 12      | 2,8                 | 1100                           | 320                        | 900                            | 30/30                       |

Таблица 2

**Режимы термовременной обработки расплава при получении быстрозакаленной лигатуры Al–1,98%Sc ( $v_{\text{охл}} = 10^4$  град/с)**

| № опыта | $t_{\text{н}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta t, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$ | $\tau_1/\tau_2, \text{мин}$ |
|---------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 13      | 900 → 1100                     | 365                        | 1100                           | 30                          |
| 14      | 1000                           | 265                        | 1000                           | 30                          |
| 15      | 1250                           | 515                        | 1250                           | 30                          |

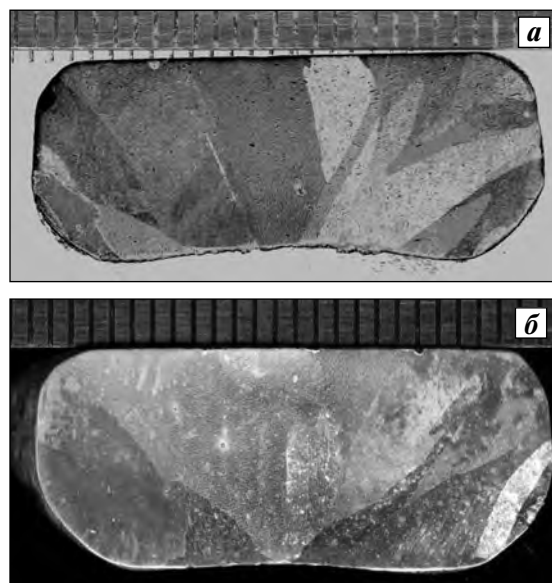
дость по Бринеллю оценивали при нагрузке 250 кг шариком диаметром 10 мм.

После проведения структурного анализа лигатурных сплавов и определения размера зерна и объемной доли алюминидов скандия были взяты два лигатурных сплава одного состава Al–1,9%Sc, приготовленных разными способами литья: обр. 1, отлитый в изложницу (литая лигатура), и обр. 2, полученный центробежным литьем (быстрозакаленная лигатура). С целью сравнительной проверки эффективности использования этих образцов для модифицирования и легирования Al-сплавов скандием была выбрана композиция Al–4,5%Cu, являющаяся основой большинства конструкционных материалов на алюминиевой основе. Количество скандия в ней варьировали в пределах 0,2–0,4 % по аналогии с известными марками промышленных сплавов (1421, 1426, 1970, 1570, 1535, 1545, 1460, 1464 и т.д.).

Плавки проводили под покровным флюсом; ввод лигатур осуществляли при температуре 700 °C; после выдержки и перемешивания жидкие Al–Cu–Sc-сплавы разливали в чугунную изложницу. В полученных отливках на поперечных шлифах после химического травления в реактиве Келлера определяли средний размер зерна и количество избыточных фаз, а также измеряли микротвердость Al-твердого раствора.

## Результаты и их обсуждение

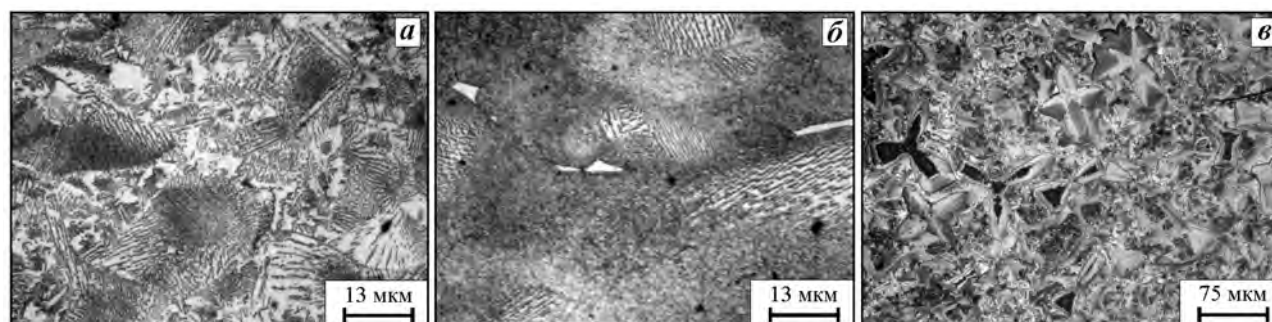
Рассмотрим влияние режимов термовременной обработки расплава на структуру и свойства Al–Sc-сплавов в зависимости от содержания скандия. Сплав Al–0,28%Sc по диаграмме состояний попадает в область Al-твердого раствора, граничащую с двухфазной областью ( $\alpha + \text{Al}_3\text{Sc}$ ) [6]. В слитках, отлитых по всем трем режимам (см. табл. 1, опыты 1–3), образуется столбчатая структура с крупным зерном ~1–2 мм, прорастающим на всю толщину образца (рис. 1). Пограничный состав сплава и близкие значения эвтектической точки  $C_{\text{Sc}} = 0,5 \%$  за счет макроликвации скандия по сечению слитка приводят к тому, что некоторые отдельные зерна имеют эвтектическое строение. Повышенные (относительно величины  $H_v$  чистого Al) значения микротвердости Al-твердого раствора в однофазных зернах ( $H_v = 350$  МПа) свидетельствуют о том,



**Рис. 1.** Макроструктура слитка из сплава Al–0,28%Sc, полученного при разных режимах термовременной обработки расплава

$v_{\text{охл}} = 10^2$  град/с

**а** –  $t_{\text{н}} = t_{\text{л}} = 820$  °C; **б** –  $t_{\text{н}} = 1000$  °C и  $t_{\text{л}} = 820$  °C



**Рис. 2.** Микроструктура сплава Al–0,7%Sc, полученного при разных режимах термовременной обработки расплава  $v_{\text{охл}} = 10^2$  град/с  
**а** –  $t_{\text{н}} = t_{\text{л}} = 820$  °C; **б** –  $t_{\text{н}} = 1000$  °C и  $t_{\text{л}} = 820$  °C; **в** –  $t_{\text{н}} = 1000$  °C → 820 °C и  $t_{\text{л}} = 820$  °C

что в нем присутствует скандий. Твердость сплава этого состава практически не зависит от режимов ТВОР и составляет 24–27 НВ.

Согласно диаграмме состояния сплав Al–0,7%Sc по составу также находится вблизи эвтектической точки (справа в заэвтектической области), поэтому любые, даже незначительные изменения переохлаждения на межфазной границе могут кардинально менять кинетику кристаллизации, вызывая образование структуры эвтектического или заэвтектического типа. Варьируя режимы ТВОР (см. табл. 1, опыты 4–6), были получены оба типа структуры. При  $\Delta t = 125$  °C образовалась типичная для Al–Sc-сплавов пластинчато-стерженьковая эвтектика (рис. 2, а) с величиной  $H_v = 400$  МПа. Увеличение перегрева расплава до 305 °C способствовало ее измельчению и повышению  $H_v$  до 500 МПа (рис. 2, б), а при ступенчатой обработке расплава первично кристаллизующейся фазой являются кристаллы алюминидов скандия размером ~50 мкм (рис. 2, в). Изменение характера кристаллизации отразилось на значениях твердости: например, модифицированная эвтектика с более тонким строением имеет самую высокую твердость — 42 НВ.

Составы сплавов с 1,9 и 2,8 % Sc лежат вдали от эвтектической точки и попадают в заэвтектиче-

скую область, т.е. имеют две структурные составляющие — первичные кристаллы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  и эвтектику ( $\alpha + \text{Al}_3\text{Sc}$ ).

Было установлено, что, меняя величину перегрева расплава и температуру литья, можно варьировать форму, количество и размеры кристаллов в довольно широких пределах. Например, в сплаве Al–1,9%Sc при  $\Delta t = 165$  °C (см. табл. 1, опыт 7) первичные кристаллы формируются в виде кубоидов со средним размером  $d = 40$  мкм (рис. 3, а). Увеличение  $\Delta t$  на 100 °C (опыт 8) изменяет форму роста на дендритную и вдвое уменьшает величину  $d$  (рис. 3, б). Ступенчатый режим ТВОР (опыт 9) усиливает дендритную кристаллизацию (рис. 3, в). Вместо компактных равноосных дендритов образуются крупные кристаллы с развитыми вторичными и третичными ветвями. При этом объемная доля первичной фазы ( $V$ ) возрастает с 13 до 17 % (табл. 3).

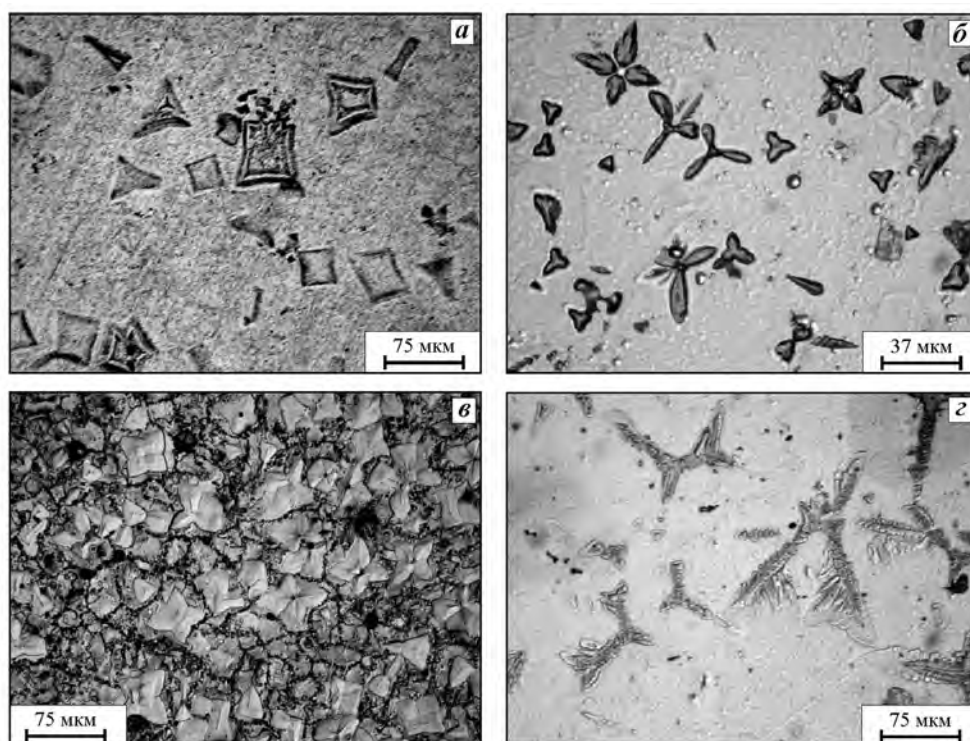
Изменение количества и размеров алюминидов скандия при разных режимах ТВОР определяет разную твердость слитков. Из табл. 3 видно, что чем больше количество и размер дендритов, тем выше значение этой характеристики. Микротвердость эвтектики не зависит от условий кристаллизации и во всех слитках этого состава равна 400–450 МПа.

В сплаве Al–2,8%Sc дендритные формы ро-

Таблица 3

**Структурные параметры и твердость литых литейных сплавов в зависимости от режимов термовременной обработки расплава**

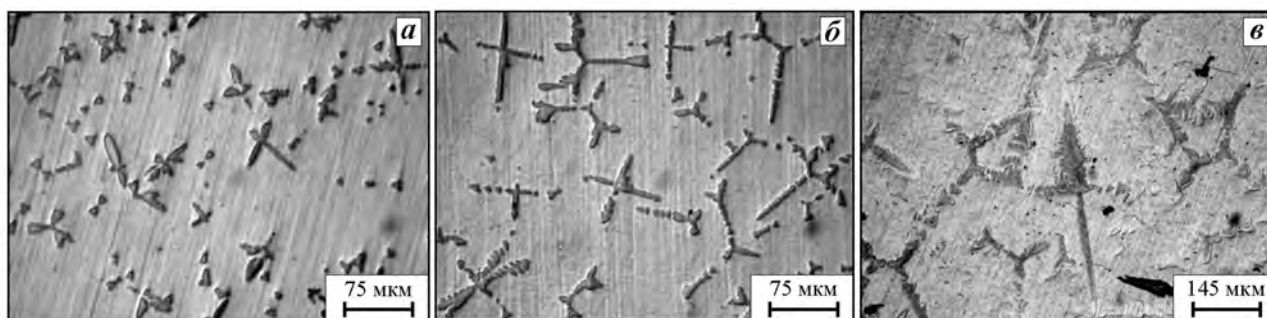
| Состав    | $\Delta t = 125 \div 165$ °C |           |                          |                           | $\Delta t = 300 \div 320$ °C |           |      |                           | Ступенчатая обработка |           |      |                           |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|------|---------------------------|-----------------------|-----------|------|---------------------------|
|           | $V$ , %                      | $d$ , мкм | $HB \cdot 10^{-1}$ , МПа | $H_{v \text{ эвт}}$ , МПа | $V$ , %                      | $d$ , мкм | $HB$ | $H_{v \text{ эвт}}$ , МПа | $V$ , %               | $d$ , мкм | $HB$ | $H_{v \text{ эвт}}$ , МПа |
| Al–1,9%Sc | 10                           | 40        | 32                       | 400                       | 13                           | 20        | 27   | 450                       | 17                    | 60        | 35   | 400                       |
| Al–2,8%Sc | 12                           | 20        | 32                       | 400                       | 15                           | 50        | 32   | 450                       | 25                    | 150       | 44   | 400                       |



**Рис. 3.** Микроструктура сплава Al–1,9%Sc, полученного при разных режимах термовременной обработки расплава

$v_{\text{охл}} = 10^2$  град/с

**а** –  $t_{\text{н}} = t_{\text{д}} = 900$  °C; **б, в** –  $t_{\text{н}} = 1100$  °C и  $t_{\text{д}} = 900$  °C; **г** –  $t_{\text{н}} = 1100$  °C → 900 °C и  $t_{\text{д}} = 900$  °C



**Рис. 4.** Микроструктура сплава Al–2,8%Sc, полученного при разных режимах термовременной обработки расплава

**а** –  $t_{\text{н}} = t_{\text{д}} = 900$  °C; **б** –  $t_{\text{н}} = 1100$  °C и  $t_{\text{д}} = 900$  °C; **в** –  $t_{\text{н}} = 1100$  °C → 900 °C и  $t_{\text{д}} = 900$  °C

ста алюминидов формируются при всех режимах термовременной обработки расплава (см. табл. 1, опыты 10–12). Тенденции в изменениях формы и размеров дендритов сохраняются, т.е. повышение  $\Delta t$  усиливает разветвленность кристаллов (рис. 4, а, б), а подстуживание расплава после высокого перегрева  $\Delta t = 325$  °C (ступенчатая ТВОР) увеличивает скорость роста и размеры первичной фазы (см. табл. 3 и рис. 4, в). Количество фазы и общая твердость слитков также максимальны при ступенчатой обработке. В сплаве этого состава объемная доля возрастает вдвое, а твердость — в 1,5 раза.

При этом микротвердость эвтектики не меняется и составляет 400–450 МПа.

Таким образом, анализируя влияние термовременной обработки расплава на закономерности кристаллизации Al–Sc-сплавов при  $v = 10^2$  град/с, можно заключить следующее. Повышение перегрева расплава над температурой ликвидуса стимулирует дендритный рост алюминидов скандия, уменьшая их размеры в ~2 раза, а ступенчатая обработка приводит к увеличению скорости роста дендритов, их количества и размеров. Следовательно, для применения в качестве модифициру-

ющей лигатуры целесообразно использовать полученные при высоком перегреве расплава слитки состава Al—1,9%Sc (см. табл. 1, опыт 8), имеющие оптимальное соотношение размера, морфологии и количества алюминидов Sc. На рис. 3, *з* показана структура литой лигатуры Al—1,9%Sc, где четко видно, что зерна  $\alpha$ -твердого раствора формируются вокруг кристаллов  $Al_3Sc$ .

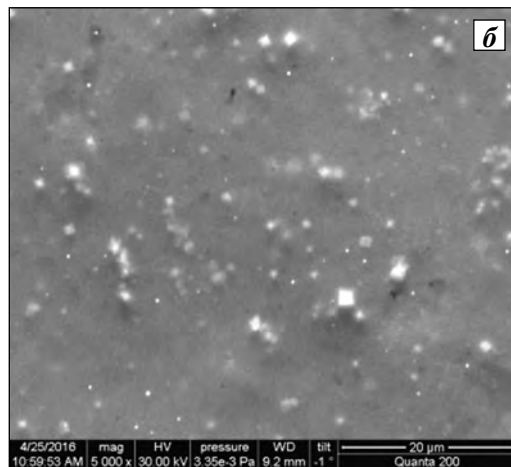
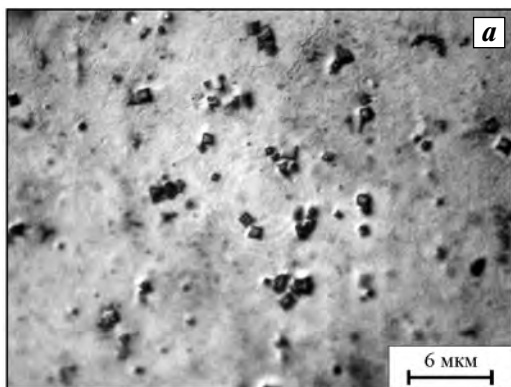
Учитывая, что затравочные свойства алюминидов скандия возрастают с уменьшением их размера, для дальнейшего измельчения структуры в сплаве Al—1,9%Sc была применена быстрая закалка расплава (второй способ литья). Условия получения быстрозакристаллизованных образцов приведены в табл. 2, а их структура показана на рис. 5. Из этих данных видно, что повышение скорости кристаллизации при  $\Delta t = 265\div 365^\circ C$  (табл. 2, опыты 13, 14) приводит к резкому измельчению кристаллов  $Al_3Sc$  до 1,0—1,5 мкм, растущих в виде кубоидов и

равноосных дендритов (см. рис. 5, *а*). Увеличение перегрева до  $515^\circ C$  обуславливает более равномерное распределение алюминидов скандия. Форма роста в виде кубоидов и равноосных дендритов сохраняется, а объемная доля интерметаллидов составляет 12 % при среднем размере кристаллов  $d = 0,8\div 1,0$  мкм (см. рис. 5, *б*). Первично кристаллизующиеся алюминиды скандия оказывают модифицирующий эффект на структурообразование Al-матрицы, способствуя измельчению ее зерна до  $D = 15$  мкм (табл. 4).

Для проверки и сравнения модифицирующей способности лигатурных сплавов, полученных двумя рассмотренными способами литья, были взяты сплавы одного состава Al—1,9%Sc с размерами кристаллов алюминидов скандия  $d = 20$  и  $< 1$  мкм соответственно.

Скандий вводился в сплав Al—4,5%Cu в количестве 0,2 и 0,4 % (табл. 5). На рис. 6 показана структура Al—Cu-сплава до модифицирования и после него. По данным количественного анализа размер зерна незначительно уменьшается, при этом сохраняется дендритный характер роста  $\alpha$ -фазы (рис. 7).

Рисунки 6, *в* и 8, *а* иллюстрируют разный модифицирующий эффект литой и быстрозакаленной лигатур при одном и том же содержании скандия (0,4 %) в сплаве Al—4,5%Cu. Применение быстрозакаленной лигатуры дает дополнительный эффект измельчения зерна в 5 раз до  $D = 100$  мкм и



**Рис. 5.** Структура быстрозакаленной лигатуры Al—1,9%Sc при разных режимах термовременной обработки расплава

$v_{\text{охл}} = 10^4$  град/с

*а* —  $\Delta t = 265^\circ C$  (оптический микроскоп)

*б* —  $\Delta t = 515^\circ C$  (сканирующий электронный микроскоп)

Таблица 4

**Структурные параметры лигатуры Al—1,98%Sc, полученной разными способами**

| Лигатура          | $D$ , мкм | $d$ , мкм | $V$ , % |
|-------------------|-----------|-----------|---------|
| После электролиза | 60        | 10        | 4       |
| Литая             | 50        | 20        | 13      |
| Быстрозакаленная  | 15        | 0,8—1,5   | 12      |

Таблица 5

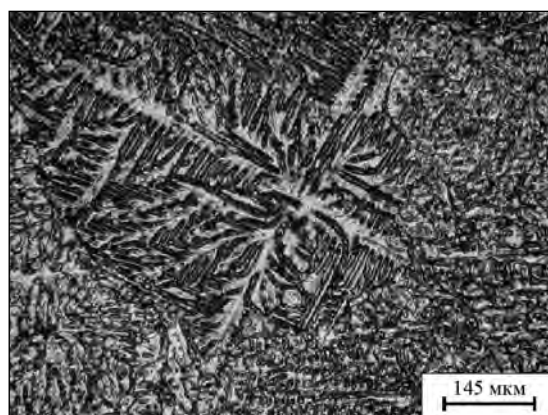
**Влияние типа лигатуры Al—1,98%Sc и количества Sc на размер зерна в сплаве Al—4,5%Cu**

| Лигатура          | $C_{Sc}$ , % | $D$ , мкм | $H_v$ Al-тв. р-ра, МПа |
|-------------------|--------------|-----------|------------------------|
| Литая             | 0,2          | 650       | 450                    |
| Литая             | 0,4          | 550       | 550                    |
| Быстрозакаленная  | 0,4          | 100       | 450                    |
| После электролиза | 0,2          | 1000      | 500                    |



**Рис. 6.** Макроструктура слитков из сплава Al–4,5%Cu до (а) и после введения 0,2 % Sc (б) и 0,4 % Sc (в) с помощью литой лигатуры

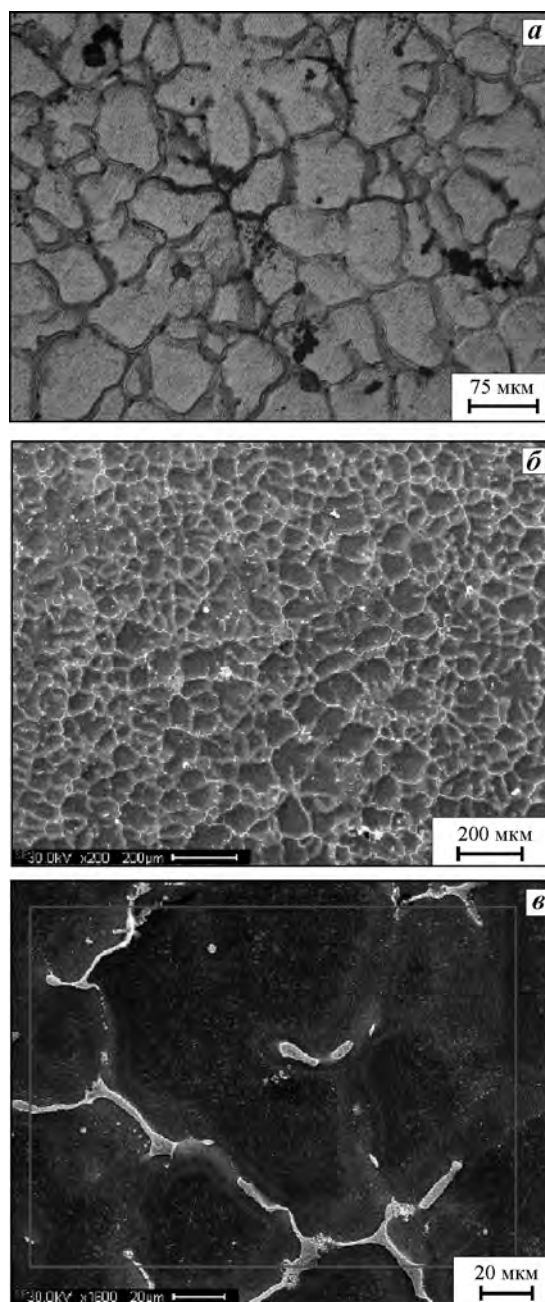
Цена деления линейки – 1 мм



**Рис. 7.** Микроструктура дендритного зерна слитка Al–4,5%Cu–0,4%Sc

практически подавляет дендритную кристаллизацию (см. рис. 8, б).

Отсутствие избыточных первичных фаз свидетельствует о полном растворении лигатур в ма-



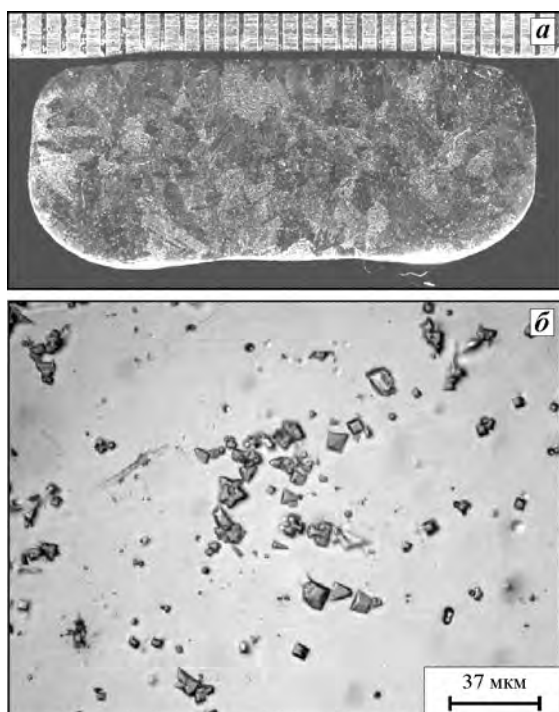
**Рис. 8.** Микроструктура сплава Al–4,5%Cu после введения 0,4 % Sc с помощью быстроокаленной лигатуры

а – оптический микроскоп;

б, в – сканирующий электронный микроскоп

тричном расплаве и образовании пересыщенного скандием Al-твердого раствора с микротвердостью 450–650 МПа, по границам которого ликвационным путем образуется многофазная эвтектика Al–Al<sub>2</sub>Cu–Al<sub>3</sub>Sc (см. рис. 8, а, в).

Представляло интерес сравнить модифицирующее действие литой лигатуры и лигатурного



**Рис. 9.** Макроструктура слитка из сплава Al—4,5%Cu после введения 0,4 % Sc с помощью лигатуры, синтезированной электролизом (*а*), и структура лигатуры (*б*)

*а* — цена деления линейки — 1 мм

сплава того же состава, полученного электролизом (рис. 6, *в* и 9, *а*). Структура лигатуры приведена на рис. 9, *б*. Размер алюминидов скандия  $d = 10$  мкм, форма роста — кубоиды. После введения 0,2 % Sc в сплав Al—4,5%Cu наблюдались объемная кристаллизация и дендритная структура со средним размером зерна  $D = 1000$  мкм (см. рис. 9, *а*). Следовательно, несмотря на меньший в  $\sim 2$  раза размер кристаллов  $Al_3Sc$  (по сравнению с литой лигатурой), данный сплав из-за малого количества алюминидов дает меньший модифицирующий эффект.

## Заключение

Полученные в работе результаты по влиянию условий кристаллизации и состава Al—Sc-сплавов на закономерности их структурообразования хорошо согласуются и находят объяснения в рамках известных положений о микронеоднородном строении Al—Sc-расплавов [8, 12] и установленных ранее структурных особенностей данных материалов [14, 15]. Как показано в [12], при исследовании температурных зависимостей вязкости и

удельного электросопротивления было установлено наличие гистерезиса на кривых нагрева и охлаждения, свидетельствующее о необратимости переходов в жидкой фазе из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора.

Для рассмотренных в данной работе заэвтектических расплавов область микрогетерогенности попадает в интервал перегревов выше температур ликвидуса  $\Delta t > 450$  °C, т.е. режим термовременной обработки расплава при  $\Delta t = 300\div 320$  °C находится в метастабильной области вблизи температуры гомогенизации. Как показано в работах [10, 11], для сплавов систем Al—Ti и Al—Zr при таких значениях  $\Delta t$  наблюдается спонтанное диспергирование структурных составляющих жидких сплавов, результатом которого являются увеличение числа зародышевых центров и измельчение первично кристаллизующихся алюминидов  $Al_3Ti$  и  $Al_3Zr$ . По аналогии с этими данными можно объяснить рост объемной доли и уменьшение размеров алюминидов скандия при высокотемпературной обработке расплава.

Указанный эффект усиливается при высоких скоростях охлаждения расплавов, что наглядно иллюстрируется структурой быстрозакаленного сплава Al—1,9%Sc при  $\Delta t = 500$  °C, в котором средний размер кристаллов  $Al_3Sc$  составляет  $< 1$  мкм. Модифицирующая способность Al—Sc-лигатур обусловлена наличием фазы  $Al_3Sc$ , входящей в состав эвтектики и/или кристаллизующейся в виде первичных кристаллов, имеющих кубическую кристаллическую решетку структурного типа L12, параметр которой близок к параметру решетки Al. Благодаря такому структурно-размерному соответствию скандий является одним из наиболее эффективных модификаторов алюминиевых сплавов [15]. Разная модифицирующая способность одинаковых по содержанию скандия лигатурных сплавов может быть связана только с морфологическими и размерными характеристиками кристаллов алюминидов, которые, как следует из представленных результатов, можно менять в довольно широких пределах.

Выбранные для функциональной оценки три типа лигатуры (после электролиза, литая и быстрозакаленная) отличались размером кристаллов, объемной долей и формой роста. Наибольший эффект измельчения структуры сплава Al—4,5%Cu—0,4%Sc был получен при использовании быстрозакаленной лигатуры, в которой кристаллы  $Al_3Sc$

в основном имели форму равноосных дендритов и наименьший размер, что обеспечивало их хорошую смачиваемость и быстрое растворение в Al—Cu-расплаве. За счет этих характеристик при температуре ввода лигатуры 700 °С в расплаве формируется максимально возможное для данной концентрации Sc число активных центров кристаллизации, что приводит к образованию преимущественно субдендритной структуры с размером зерна не более 100 мкм.

Независимо от типа лигатуры в Al—Cu-сплаве, легированном скандием, образуется пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор повышенной твердости (450—550 МПа), по границам зерен которого формируется многофазная эвтектика  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_3\text{Sc}$ .

Таким образом, измельчение структуры Al—Cu—Sc-сплава сопровождается образованием пересыщенного скандием  $\alpha$ -твердого раствора, распад которого при термической обработке материала обуславливает его сильное упрочнение за счет образования дисперсных вторичных выделений фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки РФ  
(соглашение № 14.607.21.0042,  
уникальный идентификатор RFMEFI60714X0042).

## Литература

1. Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // Цвет. металлы. 1983. No. 12. С. 96—99.
2. Елагин В.И., Захаров В.В., Филатов Ю.А. Некоторые металлургические принципы легирования, технологии производства и термической обработки алюминиевых сплавов, легированных скандием // Технол. легких сплавов. 1989. No. 9. С. 27—34.
3. Филатов Ю.А. Деформируемые сплавы на основе системы Al—Mg—Sc // МиТОМ. 1996. No. 6. С. 33—36.
4. Захаров В.В., Ростова Т.Д. Высокопрочный свариваемый сплав 1970 на основе системы Al—Zn—Mg // МиТОМ. 2005. No. 4. С. 10—17.
5. Елагин В.И., Захаров В.В., Филатов Ю.А., Ростова Т.Д. Разработка перспективных алюминиевых сплавов, легированных скандием // Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: Физматлит, 2006. С. 181—193.
6. Захаров В.В. Влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов // МиТОМ. 2003. No. 7. С. 7—14.

7. Напалков В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Производство лигатур для алюминиевых сплавов // МиТОМ. 2011. No. 10. С. 18—24.
8. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
9. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
10. Бродова И.Г., Поленц И.В., Есин В.О., Лобов Е.М. Закономерности формирования литой структуры переохлажденных Al—Ti-сплавов // ФММ. 1992. No. 1. С. 84—89.
11. Бродова И.Г., Поленц И.В., Попель П.С. Роль структуры лигатурных сплавов при модифицировании алюминиевых сплавов цирконием // ФММ. 1993. Т. 76. No. 5. С. 123—131.
12. Голубев С.В., Коржавина О.А., Попель П.С., Кононенко В.И., Бродова И.Г., Поленц И.В., Шубина Т.Б. Влияние вязкости и электросопротивления на структурное состояние расплавов Al—Sc и строение литого металла // Металлы. 1991. No. 1. С. 46—51.
13. Shtefanyuk Yu., Mann V., Pingin V., Vinogradov D., Zaitkov Yu., Tkacheva O., Nikolaev A., Suzdal'tsev A. Production of Al—Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts // Light Metals. 2015. P. 589—593.
14. Захаров В.В. Кинетика распада твердого раствора скандия в алюминии в двойных сплавах Al—Sc // МиТОМ. 2015. No. 7. С. 44—48.
15. Захаров В.В. Особенности кристаллизации алюминиевых сплавов, легированных скандием // МиТОМ. 2011. No. 9. С. 12—18.

## References

1. Elagin V.I., Zakharov V.V., Rostova T.D. Perspektivy legirovaniya aluminievych splavov scandiem [Prospects of alloying aluminum alloy with scandium]. *Tsvet. metall.* 1983. No. 12. P. 96—99.
2. Elagin V.I., Zakharov V.V., Filatov Yu.A. Nekotorye metallovédcheskie prinzipy legirovaniya, technologii proizvodstva i termicheskoi obrabotki aluminievych splavov, legirovannyh scandiem [Some material science principles of alloying, production technology and heat treatment of aluminum alloys doped with scandium]. *Technologiya legkih splavov.* 1989. No. 9. P. 27—34.
3. Filatov Yu.A. Deformiruemye splavy na osnove sistemy Al—Mg—Sc [Strained alloys based on the Al—Mg—Sc system]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov.* 1996. No. 6. P. 33—36.
4. Zakharov V.V., Rostova T.D. Vysokoprochnui svarivae-

- myi splav 1970 na osnove systemy Al—Zn—Mg [High-strength weldable alloy 1970 on the basis of the Al—Zn—Mg system]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*. 2005. No. 4. P. 10—17.
5. Elagin V.I., Zakharov V.V., Filatov Yu.A., Rostov T.D. Razrabotka perspektivnyh aluminievych splavov, legirovannyh scandiem [Developing advanced aluminum alloys doped with scandium]. In: *Perspektivnye tehnologii legkih i special'nyh splavov* [Advanced technologies of light and special alloys]. Moscow: Fizmatlit, 2006. P. 181—193.
  6. Zakharov V.V. Vliyanie scandia na strukturu i svoystva aluminievych splavov [Effect of scandium on structure and properties of aluminum alloys]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*. 2003. No. 7. P. 7—14.
  7. Napalkov V.I., Makhov S.V., Popov D.A. Proizvodstvo ligatur dlya aluminievych splavov [Production of master alloys for aluminum alloys]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*. 2011. No. 10. P. 18—24.
  8. Brodova I.G., Popel P.S., Barbin N.M., Vatolin N.A. Ishodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv aluminievych splavov [Initial melt as the basis for formation of structure and properties of aluminum alloys]. Ekaterinburg: Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 2005.
  9. Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nasledstvennost' v lityh splavah. [Heredity in cast alloys.]. Moscow: Mashinostroyeniye-1, 2005.
  10. Brodova I.G., Polenz I.V., Esin V.O., Lobov E.M. Zakonomernosti formirovaniya litoi struktury pereohlazhdennyh Al—Ti splavov [Regularities of formation of the cast structure of supercooled Al—Ti alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1992. No. 1. P. 84—89.
  11. Brodova I.G., Polenz I.V., Popel P.S. Rol' struktury ligaturnykh splavov pri modifitsirovani aluminievych splavov zirkoniem [A contribution of master alloys structure during modification of aluminum alloys with zirconium]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1993. Vol. 76. No. 5. P. 123—131.
  12. Golubev S.V., Korzhavina O.A., Popel P.C., Kononenko V.I., Brodova I.G., Polenz I.V., Shubin T.B. Vliyanie vyaskosti i elektrosoprotivleniya na strukturnoe sostoyanie rasplavov Al—Sc i stroenie litogo metalla [Effects of viscosity and electrical resistivity on the structural state of Al—Sc melts and structure of cast metal]. *Metally*. 1991. No. 1. P. 46—51.
  13. Shtefanyuk Yu., Mann V., Pingin V., Vinogradov D., Zaikov Yu., Tkacheva O., Nikolaev A., Suzdaltsev A. Production of Al—Sc alloy by electrolysis of cryolite-scandium oxide melts. *Light Metals*. 2015. P. 589—593.
  14. Zakharov V.V. Kinetika raspada tverdogo rastvora scandiya v aluminii v dvoynykh splavah Al—Sc [Decomposition kinetics of solid solution of scandium in aluminum in binary alloys Al—Sc]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*. 2015. No. 7. P. 44—48.
  15. Zakharov V.V. Osobennosti kristallizatsii aluminievych splavov, legirovannyh scandiem [Crystallisation features of aluminum alloys doped with scandium]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov*. 2011. No. 9. P. 12—18.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕЩЕННОГО ЛИТЬЯ-ПРЕССОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ПАЙКИ ВОЛНОВОДОВ

© 2016 г. **Ю.В. Горохов, С.В. Беляев, И.В. Усков, И.Л. Константинов,  
И.Ю. Губанов, Т.Ю. Горохова, П.А. Храмцов**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

*Статья поступила в редакцию 09.11.15 г., подписана в печать 25.11.15 г.*

Рассмотрены технические и технологические особенности схемы получения проволоки из литейных алюминиевых сплавов, предназначенной для пайки волноводов, с использованием процесса совмещенного непрерывного литья-прессования цветных металлов. Установлены зависимости, необходимые и достаточные для проектирования конструктивных элементов оборудования и технологических режимов, обеспечивающих реализацию условий для стабильного протекания процессов непрерывной подачи расплава металла в ручей карусельного кристаллизатора лабораторной установки, его затвердевания и экструдирования в отверстие матрицы так же, как в технологии Conform. Рассчитана величина поперечного сечения отверстия в дозаторе подачи расплава металла в ручей колеса-кристаллизатора. Приведено описание режимов получения на лабораторной установке непрерывного литья-прессования заготовки диаметром 3 мм и последующей ее обработки сортовой прокаткой и волочением в сочетании с промежуточными отжигами до конечных размеров. По этой схеме из сплавов АК12Ц10 и АК12Ц15 была изготовлена опытная партия круглой и квадратной проволоки в количестве 3 кг и передана предприятию АО «ИСС» им. акад. М.Ф. Решетнева для промышленных испытаний при пайке волноводов.

**Ключевые слова:** установка непрерывного литья-прессования, Conform, совмещенное литье-прессование металла, экструзия силуминов, дозатор расплава металла, карусельный кристаллизатор, пайка волноводов, алюминиевые припойные сплавы.

**Горохов Ю.В.** — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: 160949@list.ru.

**Беляев С.В.** — докт. техн. наук, зав. кафедрой литейного производства (ЛП) СФУ.

**Усков И.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры ЛП СФУ. E-mail: uskov59@mail.ru.

**Константинов И.Л.** — канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД СФУ. E-mail: ilcon@mail.ru.

**Губанов И.Ю.** — канд. техн. наук, доцент кафедры ЛП СФУ. E-mail: igubanov@sfu-kras.ru.

**Горохова Т.Ю.** — магистрант кафедры ОМД СФУ. E-mail: zhdy\_pisem@list.ru.

**Храмцов П.А.** — аспирант кафедры ОМД СФУ. E-mail: px001@yandex.ru.

**Для цитирования:** Горохов Ю.В., Беляев С.В., Усков И.В., Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохова Т.Ю., Храмцов П.А.

Применение процесса совмещенного литья-прессования при изготовлении алюминиевой проволоки для пайки волноводов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 65–70.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-65-70.

*Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V., Uskov I.V., Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhova T.Yu., Khramtsov P.A.*

### **Application of combined die-casting process in the manufacture of aluminum wire for waveguide soldering**

The study covers technical and technological features of a scheme for wire production from casting aluminum alloys designed for waveguide soldering using combined continuous non-ferrous metal die-casting. Dependencies were found that necessary and sufficient for the design of equipment structural elements and process modes ensuring conditions for a stable process of continuous molten metal feeding into the pass of the laboratory plant rotary crystallizer, metal solidification and extrusion into a die hole, the same as per Conform process. The cross section of a batcher hole for feeding molten metal into the crystallizer wheel pass was calculated. Conditions for Ø3 mm workpiece manufacturing at a laboratory continuous die-casting plant were described, with its subsequent processing to finite size by section rolling and drawing combined with intermediate annealing. A pilot batch of round and square wire made of AK12C10 and AK12C15 alloys in the amount of 3 kg was manufactured under this scheme and transferred to JSC «ISS» named after Academician M.F. Reshetnev for industrial tests in waveguide soldering.

**Keywords:** continuous die-casting plant, Conform, combined metal die-casting, Silumin extrusion, molten metal batcher, rotary crystallizer, waveguide soldering, aluminum solder alloys.

**Gorokhov Yu.V.** — Dr. Sci (Tech.), Prof., Department «Metal forming», Siberian Federal University (SFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, pr-t Krasnoyarskiy rabochiy, 95). E-mail: 160949@list.ru.

**Belyaev S.V.** — Dr. Sci (Tech.), Prof., Department «Foundry production», SFU.

**Uskov I.V.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department «Foundry production», SFU. E-mail: uskov59@mail.ru.

**Konstantinov I.L.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department «Metal forming», SFU. E-mail: ilcon@mail.ru.

**Gubanov I.Yu.** — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department «Foundry production», SFU. E-mail: igubanov@sfu-kras.ru.

**Gorokhova T.Yu.** — Graduate Student, Department «Metal forming», SFU. E-mail: zhdy\_pisem@list.ru.

**Khramtsov P.A.** — Postgraduate Student, Department «Metal forming», SFU. E-mail: px001@yandex.ru.

**Citation:** Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V., Uskov I.V., Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhova T.Yu., Khramtsov P.A. Primenenie protsessa sovmeshchennogo lit'ya-pressovaniya pri izgotovlenii alyuminievoi provoloki dlya paiki volnovodov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 65–70. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-65-70.

## Введение

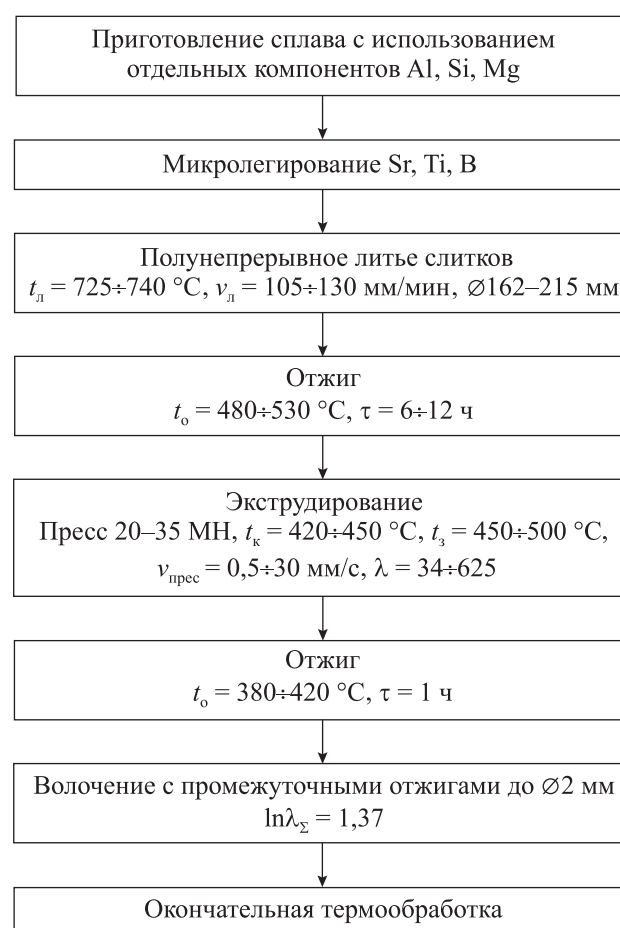
Сварка изделий из алюминиевых сплавов проводится проволокой, изготавливаемой по ГОСТ 7871-75 «Проволока сварочная из алюминия и его сплавов», а проволока для пайки должна соответствовать требованиям нормативных документов (ОСТ и ТУ), которые составлены с учетом этого ГОСТ. Самая распространенная в настоящее время схема изготовления проволоки из деформируемых алюминиевых сплавов [1] (рис. 1) включает большое количество переделов, что сопряжено с повышенными энерго- и трудозатратами. Однако она в какой-то мере оправдана в серийном производстве при больших объемах выпускаемой продукции. При этом целесообразно применять полунепрерывное прессование через форкамерные матрицы, а при волочении часть переходов заменить сортовой прокаткой [2, 3].

Для пайки алюминиевых волноводов наиболее часто применяют проволоку, изготовленную из сплавов на основе эвтектического силумина АК12, которые относятся к литейным алюминиевым материалам и не предназначены для обработки давлением. Вероятно поэтому такая проволока не упоминается в ГОСТ 7871-75. В связи с этим на предприятии АО «Информационные спутниковые системы» им. акад. М.Ф. Решетнева (ИСС, г. Москва) на основе методики, предложенной в [4, 5], были разработаны ТУ 1-30857-2015, которые распространяются на тянутую проволоку круглого и квадратного сечений из сплава ПАСВИСС (припойный алюминиевый сплав, выпускаемый ИСС), предназначенную для пайки элементов волноводных трактов. Основные характеристики сплавов, описанных в ТУ, приведены в таблице.

Для изготовления проволоки из этих материалов технологическая схема, представленная на рис. 1, малоприспособна, поэтому необходима разра-

ботка инновационной технологии, основанной на последних достижениях в области металлообработки.

В последние годы получили развитие оборудование и технологии непрерывного прессования, совмещающие в одном инструментальном узле несколько операций, в том числе указанных в схе-



**Рис. 1.** Технологическая схема изготовления проволоки из деформируемых алюминиевых сплавов [1]

### Химический состав и температуры плавления проволоки

| Сплав   | Содержание, мас. % |      |          | $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ |
|---------|--------------------|------|----------|--------------------------|
|         | Кремний            | Цинк | Алюминий |                          |
| AK12Ц5  | 12                 | 5    | Ост.     | 572                      |
| AK12Ц10 | 12                 | 10   | Ост.     | 562                      |
| AK12Ц15 | 12                 | 15   | Ост.     | 552                      |

ме на рис. 1. Основными способами непрерывного прессования являются Conform, Linex и Extrolling. В работах [6–12] описаны и проанализированы технические и технологические возможности непрерывного прессования и приведены результаты исследований возможности его совмещения с непрерывным литьем металла, которые показали, что одним из наиболее эффективных методов производства прессованных полуфабрикатов является процесс, включающий подачу расплава металла в разъемный контейнер установки Conform, его кристаллизацию и экструдирование по мере движения колеса. Однако при практической его реализации на базовой установке Conform выявились перебои в соблюдении условия непрерывности процесса и стабильности расплава, связанные с его «намораживанием» на неподвижную часть разъемного контейнера.

Для устранения этого недостатка в работах [13, 14] было предложено использовать рабочее колесо карусельного типа с вертикальной осью вращения. На рис. 2 приведена схема совмещения непрерывного литья-прессования металла путем использования установки, выполненной на базе карусельного кристаллизатора.

Жидкий металл 3 заливается через дозатор 4 в ручей 2 вращающегося колеса-кристаллизатора 1 и затвердевает до входа в камеру прессования, образованную на участке сопряжения ручья с неподвижной частью разъемного контейнера 6. Слиток 5, поступая в камеру прессования, экструдирован в отверстие матрицы 7 в виде пресс-изделия 8. Заливка расплава металла в ручей колеса, его кристаллизация и экструдирование происходят непрерывно, и соблюдение условия стабильности процесса получения пресс-изделия не вызывает трудностей.

Целью настоящей работы являлось исследование технологических режимов совмещенного литья-прессования заготовки из сплавов на основе эвтектического силумина АК12 диаметром 3 мм

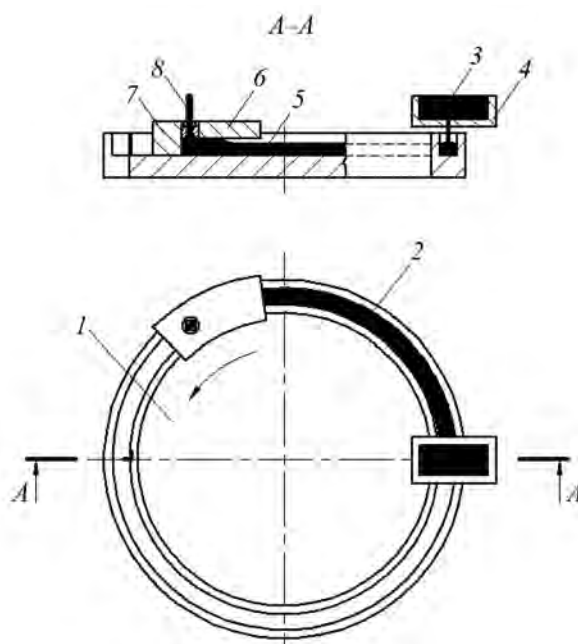


Рис. 2. Схема установки непрерывного литья-прессования с вертикальной осью вращения колеса

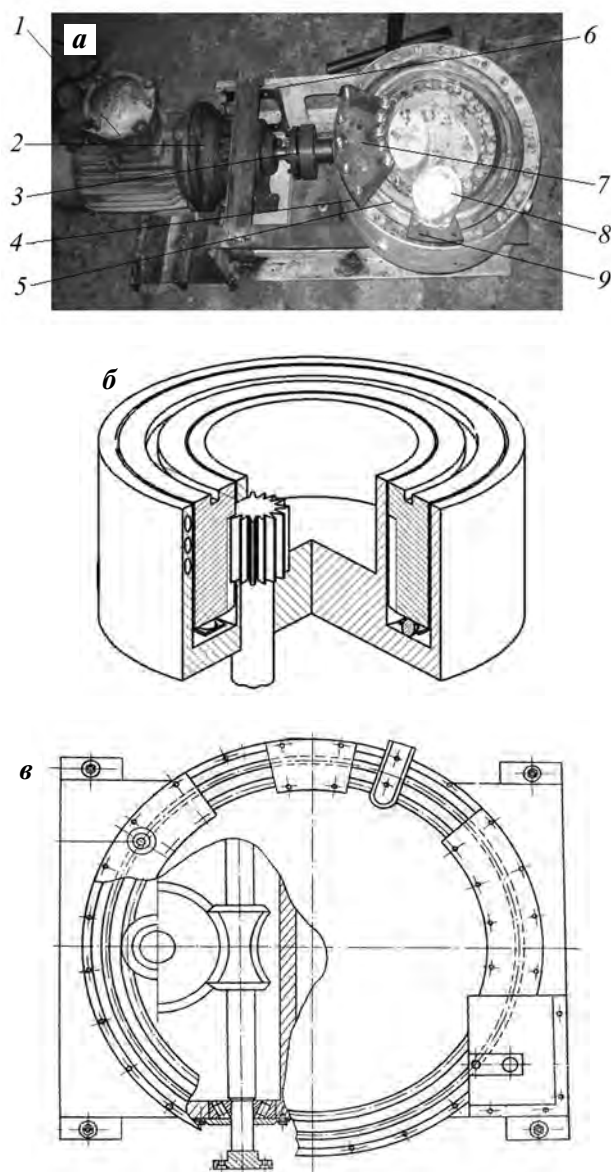
1 — колесо-кристаллизатор; 2 — ручей; 3 — расплав металла; 4 — дозатор подачи расплава в ручей; 5 — слиток; 6 — неподвижная часть контейнера; 7 — матрица; 8 — пресс-изделие

для получения припойной проволоки круглого и квадратного сечений.

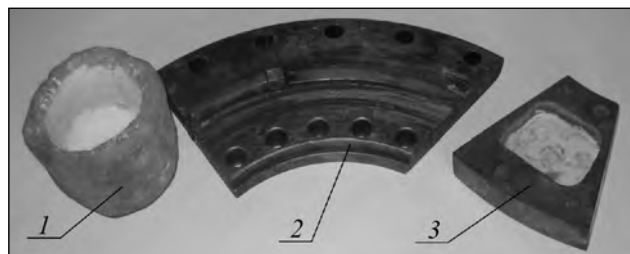
### Методика исследований

Для исследования режимов изготовления проволоки литьем-прессованием как из деформируемых, так и из литейных алюминиевых сплавов в лаборатории кафедры обработки металлов давлением Сибирского федерального университета спроектирована лабораторная установка (рис. 3). Все элементы прессового узла смонтированы на сварной раме, обеспечивающей жесткость конструкции, предотвращая перекосы в соединительных муфтах и изгибы промежуточных валов в процессе литья-прессования металла. В привод установки входят червячный и планетарный редукторы, изображенные на рис. 3, в.

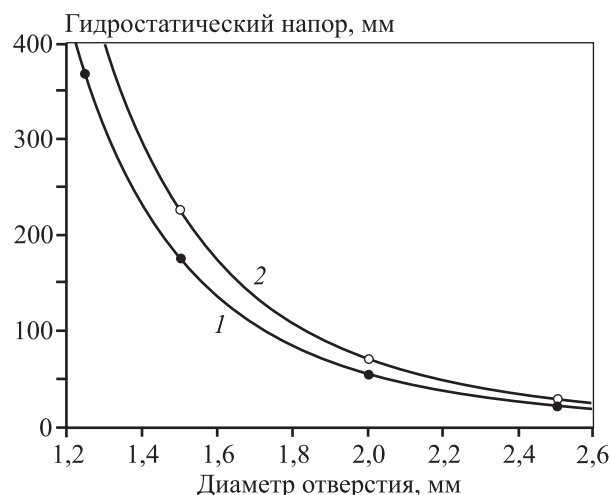
Поперечное сечение ручья колеса-кристаллизатора — прямоугольное с радиусом 1–2 мм в местах сопряжения дна со стенками. Башмак с матрицей сопрягается с ручьем, углубляясь в него на 4 мм, образуя тем самым разъемный контейнер сечением 10×10 мм. Башмак, площадка дозатора и кристаллизатор изготовлены из стали 5ХНМ, а дозатор — из шамота марки ШБ 5 (рис. 4).



**Рис. 3.** Установка непрерывного литья-прессования  
*а* — общий вид; *б* — кристаллизатор с планетарной передачей;  
*в* — элементы привода колеса-кристаллизатора  
 1 — электродвигатель переменного тока мощностью 3 кВт;  
 2 — редуктор с передаточным отношением 100; 3 — соединительная муфта; 4 — корпус; 5 — ручей колеса-кристаллизатора; 6 — сварная рама; 7 — неподвижный сегмент (башмак), прикрепленный к корпусу болтами; 8 — дозатор; 9 — площадка дозатора



**Рис. 4.** Дозатор (1), башмак (2) и площадка дозатора (3)



**Рис. 5.** График зависимости гидростатического напора расплава от размера отверстия дозатора  
 Частота вращения колеса-кристаллизатора — 1,5 об/мин (1) и 1,7 об/мин (2)

Размер отверстия в дозаторе для подачи алюминиевого расплава в ручей кристаллизатора определяли, исходя из закона постоянства секундных объемов расплава. Расчет основан на условии равенства секундного объема (расхода) расплава в ручье колеса ( $Q_k$ ) и отверстию дозатора ( $Q_d$ ). В результате получена графическая зависимость (рис. 5), по которой при уровне расплава в дозаторе 50 мм и частоте вращения колеса 1,5 об/мин определен диаметр отверстия дозатора, составивший 2,0 мм. Схематические изображения дозатора и колеса-кристаллизатора приведены на рис. 6.

Процесс получения пресс-изделий осуществляется следующим образом. Расплавленный металл через отверстие дозатора заполняет ручей колеса-кристаллизатора. По мере его движения расплав кристаллизуется, затвердевшая часть попадает в разъемный контейнер, образованный ручьем и выступом башмака, и выдавливается в отверстие матрицы.

Работоспособность лабораторной установки подтвердилась положительными результатами серии опытов по получению свинцовых прутков диаметром 5,0 мм. Температура заливаемого расплава составляла 400 °С, дозатора — 200 °С. Колесо-кристаллизатор и башмак предварительно не нагревались.

Для разработки опытной технологии непрерывного прессования заготовки из сплавов, указанных в таблице, непосредственно из жидкого металла было установлено влияние на этот процесс следующих факторов:

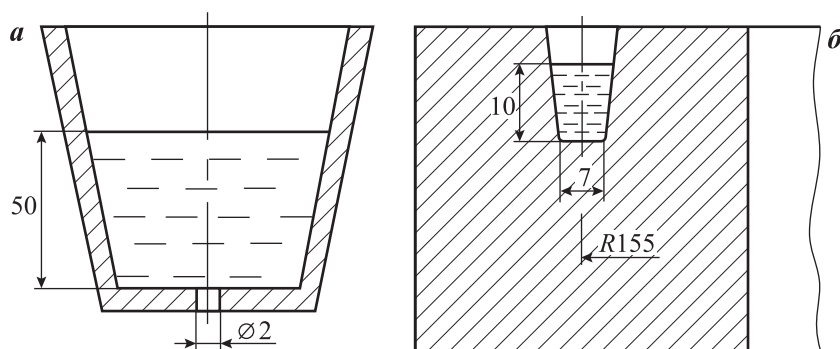


Рис. 6. Дозатор (а) и колесо-кристаллизатор (б)

- температуры поверхности ручья колеса-кристаллизатора;
- температуры заливаемого металла;
- величины входного угла матрицы;
- температуры, скорости и степени деформации [13].

Эти параметры существенно влияют на условия остывания металла и качество получаемой заготовки, определяют скорость движения рабочего инструмента, которая, в свою очередь, обеспечивает необходимую температуру прессования, влияет на энергосиловые условия процесса, обуславливая его производительность и качество прессуемой продукции.

Получение заготовки для изготовления опытной партии припойной проволоки по ТУ 1-30857-2015, разработанной сотрудниками АО «ИСС», осуществлялось на лабораторной установке непрерывного литья и прессования сварочной проволоки методом Conform [15]. Были получены две партии по 1,5 кг прутковой заготовки диаметром 3 мм. Химический состав партий соответствовал сплавам АК12Ц10 и АК12Ц15.

Из этих заготовок на сортовом прокатном стане итальянской фирмы «Mario di Maio» была получена проволока с размерами стороны квадрата 1,1 и 1,3 мм. Технология изготовления проволоки из сплавов с добавкой 10 и 15 мас.% Zn идентична: заготовка диаметром 3 мм нарезалась на прутки длиной 1 м, которые нагревались до 450 °С и подвергались прокатке в валках с калибровкой типа квадрат—квадрат до конечного размера. Готовая проволока сматывалась в бухты и отжигалась при 500 °С с выдержкой в течение 6 ч и последующим охлаждением на воздухе.

Проволока круглого сечения диаметром 1,2 и 1,4 мм изготавливалась по схеме, включающей следующие операции. Прутки длиной 1 м нагре-

вались до 450 °С и подвергались прокатке в валках с калибровкой типа квадрат—квадрат. Сортная прокатка заготовки проводилась до размеров стороны квадрата 1,3 и 1,5 мм для последующего волочения на диаметр 1,2 и 1,4 мм соответственно. После прокатки проволока сматывалась в бухты, отжигались при температуре 450 °С с выдержкой в течение 2 ч и охлаждалась на воздухе. Затем она подвергалась волочению на однократной машине барабанного типа. Готовая проволока сматывалась в бухты и отжигалась при нагреве до 500 °С, выдержке 6 ч с последующим охлаждением на воздухе.

По предложенным режимам из Al-сплавов с добавкой 10 и 15 мас.% Zn были изготовлены сортовой прокаткой партии квадратной проволоки с размерами стороны сечения 1,1 и 1,3 мм, длиной 100 м каждая. Круглая проволока получена путем волочения катаного квадрата 1,3 и 1,5 мм соответственно на диаметры 1,2 и 1,4 мм.

## Заключение

Положительные результаты испытаний элементов алюминиевых волноводов, спаянных квадратной и круглой проволоками, проведенные в условиях АО «ИСС», показали целесообразность производства заготовки для проволоки из припойных алюминиевых сплавов по разработанному способу совмещенного литья-прессования. Доведение размеров поперечного сечения заготовки до требуемых размеров осуществляется сортовой прокаткой или волочением в сочетании с промежуточными отжигами.

## Литература

1. Баузер М., Зауер Г., Зигерт К. Прессование: Справ. рук-во / Пер. с нем. под ред. В.Л. Бережного. М.: АЛЮМСИЛ МВит, 2009.
2. Перлин И.Л., Райтбарг Л.Х. Теория прессования металлов. М.: Металлургия, 1975.
3. Ерманок М.З., Фейгин В.И., Сухоруков Н.А. Прессование профилей из алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1977.
4. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов (Основные принципы. Выбор компонентов). М.: Металлургия, 1984.

5. Гуляев Б.Б., Петров С.М., Петрова С.Г., Абрамова А.А. Синтез высокопрочных силуминов. Л.: ЛГУ, 1978.
6. Zhou T.G., Jiang Z.Y., Wen J.L., Li H., Tieu A.K. Semi-solid continuous casting—extrusion of AA6201 feed rods // *Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 8. P. 108—114.
7. Guan R.G., Wang S.C., Wen J.L., Liu X.H. Continuous semisolid extending extrusion process for producing AA2017 aluminium alloy flat bar // *Mater. Sci. Technol.* 2006. Vol. 22. No. 6. P. 706—712.
8. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Катарева А.А. Моделирование совмещенного процесса непрерывного литья и прокатки-прессования // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2004. No. 5. С. 34—39.
9. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Загиров Н.Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. М.: МАКС Пресс, 2005.
10. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Sabirov I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity // *Scr. Mater.* 2014. Vol. 76. P. 13—16.
11. Raab G.I., Raab A.G., Shibakov V.G. Analysis of shear deformation scheme efficiency in plastic structure formation processes // *Metallurgiya.* 2015. Vol. 54. No. 2. P. 423—425.
12. Semenova I.P., Polyakov A.V., Raab G.I., Lowe T.C., Valiev R.Z. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 22. P. 7777—7781.
13. Шеркунов В.Г., Горохов Ю.В., Константинов И.Л., Иванов Е.В., Катрюк В.П. Использование способа «Конформ» для переработки стружки из алюминиевых сплавов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 3. С. 60—63.
14. Горохов Ю.В., Шеркунов В.Г., Довженко Н.Н., Беляев С.В., Довженко И.Н. Основы проектирования процессов непрерывного прессования металлов. Красноярск: СФУ, 2013.
15. Беляев С.В., Горохов Ю.В., Губанов И.Ю., Богданов Д.В., Усков И.В., Усков Д.И., Крохин А.Ю., Фролов В.Ф., Мочалин И.В., Костин И.В., Храмов П.А., Косович А.А. Устройство для непрерывного литья и прессования сварочной проволоки методом Конформ: Пат. 155319 (РФ). 2015.
4. Gulyaev B.B. Sintez splavov (Osnovnye printsipy. Vybora komponentov) [Synthesis alloys. (Basic principles. The choice of components)]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
5. Gulyaev B.B., Petrov S.M., Petrova S.G., Abramova A.A. Sintez vysokoprochnykh siluminov [Synthesis of high silumins]. Leningrad: LGU, 1978.
6. Zhou T.G., Jiang Z.Y., Wen J.L., Li H., Tieu A.K. Semi-solid continuous casting—extrusion of AA6201 feed rods. *Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 8. P. 108—114.
7. Guan R.G., Wang S.C., Wen J.L., Liu X.H. Continuous semi-solid extending extrusion process for producing AA2017 aluminium alloy flat bar. *Mater. Sci. Technol.* 2006. Vol. 22. No. 6. P. 706—712.
8. Sidel'nikov S.B., Dovzhenko N.N., Katareva A.A. Modelirovanie sovmeshchennogo protsesssa nepreryvnogo lit'ya i prokatki-pressovaniya [Simulation of the combined process of continuous casting and rolling-pressing]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2004. No. 5. P. 34—39.
9. Sidel'nikov S.B., Dovzhenko N.N., Zagirov N.N. Kombinirovannye i sovmeshchennye metody obrabotki tsvetnykh metallov i splavov [Combined and combined methods of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: MAKS Press, 2005.
10. Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Sabirov I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity. *Scr. Mater.* 2014. Vol. 76. P. 13—16.
11. Raab G.I., Raab A.G., Shibakov V.G. Analysis of shear deformation scheme efficiency in plastic structure formation processes. *Metallurgiya.* 2015. Vol. 54. No. 2. P. 423—425.
12. Semenova I.P., Polyakov A.V., Raab G.I., Lowe T.C., Valiev R.Z. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 22. P. 7777—7781.
13. Sherkunov V.G., Gorokhov Yu.V., Konstantinov I.L., Ivanov E. V., Katryuk V. P. Ispol'zovanie sposoba «Konform» dlya pererabotki struzhki iz alyuminievykh splavov [Using the method «Conform» for the processing of aluminum alloy turnings]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 3. P. 60—63.
14. Gorokhov Yu.V., Sherkunov V.G., Dovzhenko N.N., Belyaev S.V., Dovzhenko I.N. Osnovy proektirovaniya protsessov nepreryvnogo pressovaniya metallov [Fundamentals of designing process of continuous extrusion of metals]. Krasnoyarsk: SFU, 2013.
15. Belyaev S.V., Gorokhov Yu. V., Gubanov I.Yu., Bogdanov D.V., Uskov I.V., Uskov D. I., Krokhin A.Yu., Frolov V.F., Mochalin I.V., Kostin I. V., Khramtsov P.A., Kosovich A.A. Ustroistvo dlya nepreryvnogo lit'ya i pressovaniya svarочноi provoloki metodom Konform [Device for the continuous casting and pressing wire method Conform]: Pat. 155319 (RF). 2015.

## References

1. Bauzer M., Zauer G., Zigert K. Pressovanie: Spravochnoe rukovodstvo [Pressing: Reference]. Trans. from German. Ed. V.L. Berezhnoio. Moscow: ALYuMSIL MViT, 2009.
2. Perlin I.L., Raitbarg L.Kh. Teoriya pressovaniya metallov [Theory of metal extrusion]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
3. Ermanok M.Z., Feigin V.I., Sukhorukov N.A. Pressovanie profilei iz alyuminievykh splavov [Extrusion of aluminum alloy]. Moscow: Metallurgiya, 1977.

## СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

© 2016 г. Д.В. Лузгин, В.И. Полькин

WPI-AIMR, Университет Тохоку, Япония

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 04.02.16 г., подписана в печать 12.02.16 г.

За последние несколько десятилетий открыто относительно небольшое число революционных материалов в области металлостроения и физики металлов, и объемные металлические стекла одни из них. Их прочность и твердость значительно выше, а модуль упругости ниже, чем кристаллических сплавов, что приводит к высокой энергии запасенной упругой деформации. Эти материалы также имеют очень хорошую устойчивость к коррозии. В настоящей работе исследованы свойства объемных металлических стекол, в частности тепловые, механические, магнитные, электрические показатели и коррозионная стойкость, а также приводятся области применения данных сплавов.

**Ключевые слова:** объемные металлические стекла, прочность, пластичность, применение.

**Лузгин Д.В.** — докт. техн. наук, профессор Университета Тохоку (2-1-1 Катахира, Аоба-ку, Сендай, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

**Полькин В.И.** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология и оборудование трубного производства» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

**Для цитирования:** Лузгин Д.В., Полькин В.И. Свойства объемных металлических стекол // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 71–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-71-85.

*Louzguine-Luzgin D.V., Pol'kin V.I.*

### Properties of bulk metallic glasses

A relatively small number of revolutionary discoveries were made in the field of metallurgy and metal physics in the last few decades, and bulk metallic glasses are one of them. The strength and hardness of bulk metallic glasses are much higher while moduli of elasticity are lower than those of crystalline alloys which results in high stored elastic strain energy. These alloys also have very good corrosion resistance. This article covers various properties of bulk metallic glasses, in particular thermal, mechanical, magnetic, electrical properties and corrosion resistance as well as applications of these alloys.

**Keywords:** bulk metallic glasses, strength, ductility, application.

**Louzguine-Luzgin D.V.** — Dr. Sci. (Eng.), Prof., WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

**Pol'kin V.I.** — Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

**Citation:** Louzguine-Luzgin D.V., Pol'kin V.I. Svoistva ob'emnykh metallicheskih stekol. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 71–85. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-71-85.

## Введение

Металлические стекла, получаемые в виде тонких чешуек или лент, известны со второй половины прошлого века [1]. Объемные металлические стекла (ОМС) с минимальным размером порядка 100–102 мм в каждом из 3 пространственных измерений [2] изначально были получены в системах Pd–Cu–Si и Pd–Ni–P, но ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Впоследствии ОМС, полученные во многих других системах, включая технологически важные — на основе Fe, Mg, Ti и

др. [3, 4], стали объектом пристального изучения металлостроителей и физиков разных стран, в том числе и в России. В данной работе, которая является логическим продолжением [2], рассмотрены основные свойства ОМС, двухфазных материалов (типа металлическое стекло/кристалл) на их основе, а также области их применения.

## Общезначимые свойства

Физические и химические свойства объемных металлических стекол существенно отличаются от

сплавов такого же состава, но в кристаллическом состоянии [1]. Эти материалы обладают меньшей плотностью, чем кристаллические сплавы, — примерно на 0,5—1,0 %. Тем не менее плотность ОМС очень близка к их плотности в кристаллическом состоянии, что говорит о формировании плотноупакованной атомной структуры, как было указано в предыдущей обзорной работе по получению и структуре ОМС [2].

Также они обладают более высокой прочностью, значения которой примерно в 2 раза превосходят прочность соответствующих кристаллических сплавов (например, сплавы ОМС на основе Ti имеют предел прочности около 2,2 ГПа, в то время как кристаллические титановые сплавы — только 1,1—1,3 ГПа) [3, 4]. При этом вязкость расплава при охлаждении до температуры стеклования [5] меняется от  $\sim 10^{-3}$  до  $10^{12}$  Па·с. Процесс структурной релаксации [6, 7] при нагреве до температуры стеклования/расстекловывания приводит к повышению плотности и вязкости металлического стекла [8], его охрупчиванию (с некоторыми исключениями [9]) и изменению многих других свойств.

Коэффициент термического расширения (КТР) ОМС близок к таковому соответствующих кристаллических структур, образующихся при кристаллизации. Он составляет около  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  для сплавов на основе палладия и циркония и превышает его для сплавов с более низкой температурой ликвидуса, например на основе магния.

Из-за некристаллической структуры объемные металлические стекла обладают значительно более высоким удельным электрическим сопротивлением ( $\sim 1\div 3 \text{ мОм}\cdot\text{м}$ ), чем кристаллические сплавы. Типичные значения электропроводности ( $\kappa$ ) [10—12] приведены в табл. 1. Большинство ОМС показывают умеренно отрицательную температурную зависимость электропроводности, хотя и демонстрируют металлический тип связи. Тем не менее было показано, что температурный коэффициент сопротивления стеклообразных сплавов  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40-x}\text{Cu}_x\text{P}_{20}$  меняется с отрицательного на по-

ложительный при увеличении содержания Cu [13]. Значения температуропроводности ( $a$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) ОМС при комнатной температуре также представлены в табл. 1.

Удельная теплоемкость ( $C_p$ ) металлических стекол при комнатной температуре близка к таковой кристаллических сплавов ( $\sim 3R$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К) и растет с увеличением температуры [14, 15]. Однако при этом происходит выделение тепла ввиду структурной релаксации стекла, что влияет на результаты измерений (рис. 1, а). В целях сведения к минимуму кинетических эффектов, связанных с процессом структурной релаксации [16, 17] при непрерывном нагреве, температурную зависимость теплоемкости лучше оценивать в пошаговом режиме с наличием изотермических выдержек для устранения влияния теплоты структурной релаксации.

Рис. 1, а показывает изменение значений  $C_p$  сплава  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$  в зависимости от температуры при постоянной скорости нагрева в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК)  $v = 0,67 \text{ K/c}$  (40 K/мин). Начальная величина теплоемкости сплава в стеклообразном состоянии несколько ниже 25 Дж/(моль·К) и возрастает более или менее монотонно с температурой. В жидком состоянии материала наклон кривой кардинально меняется начиная примерно с 670 К, а значение  $C_p$  достигает максимума (38 Дж/(моль·К)) около 700 К. При последующем нагреве переохлажденная жидкость кристаллизуется с образованием кристаллических фаз, и ее удельная теплоемкость становится близка к таковой стекловидной фазы.

В отличие от кривых, снятых при непрерывном нагреве, линия  $C_p^{20}$  при пошаговом сканировании изменяет угол наклона несколько раз, что видно на рис. 1, б. Можно выделить несколько точек разрыва на кривой, которые могут быть обозначены как точки перегиба  $T_{g,s-1}$ ,  $T_{g,s-2}$ ,  $T_{g,s-av}$  (как средняя) и  $T_{g,f}$  — температуры начала и окончания процесса расстекловывания при нагреве соответственно. Существование по крайней мере двух точек изме-

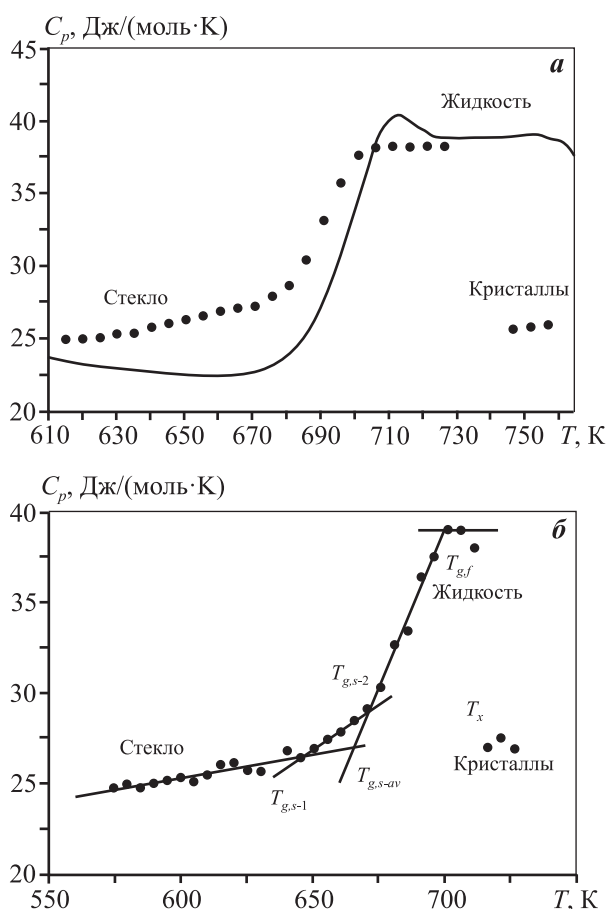
нения наклона кривой в интервале стеклования между  $T_{g,s}$  и  $T_{g,f}$  указывает на два процесса, происходящих в стекле в диапазоне стеклования/расстекловывания.

Можно также отметить интервал неустойчивости  $C_p$  на рис. 1, б при  $T = 600\div 640 \text{ K}$ . Это может свидетельствовать о нача-

Таблица 1

**Электро-, температур- и теплопроводность ОМС**

| Сплав                                                                    | $\kappa$ ,<br>(мкОм·м) <sup>-1</sup> | $a$ ,<br>мм <sup>2</sup> /с | $\lambda$ ,<br>Вт/(м·К) | Лит.<br>источник |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$                              | 0,826                                | 2,16                        | 7,03                    | [10]             |
| $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$                  | 0,53                                 | 2,2                         | 5,02                    | [11]             |
| $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{23}$ | 0,438                                | 2                           | 4,59                    | [12]             |



**Рис. 1.** Изменение значений теплоемкости сплава  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  в зависимости от температуры

**а** — сплошная кривая получена при непрерывном нагреве со скоростью 0,67 К/с; символы обозначают значения  $C_p^1$ , измеренные при  $t_{отж} = 1$  мин и  $v = 83$  мК/с, полученные путем пошагового (5 К) сканирования  
**б** — значения  $C_p^{20}$  при  $t_{отж} = 20$  мин и  $v = 83$  мК/с, полученные способом пошагового (5 К) сканирования

Перепечатано с разрешения «Elsevier» [15]

ле потери избыточного объема при структурной релаксации, что приводит к уплотнению стекла. В работе [18] было отмечено значительное уменьшение объема сплавов на основе Zr в указанном интервале температур.

Как известно, есть некоторые пробелы в получении четкого представления о природе явления стеклования, особенно для металлических жидкостей. Как показано на рис. 1, б, наличие по крайней мере двух областей изменения  $C_p$  в области стеклования возможно связано с двумя процессами стеклования: одного при низкой, а другого при высокой температурах. Это может быть объяснено различиями в коэффициентах диффузии элементарных компонентов сплава.

Известно, что при низких температурах диф-

фузионный механизм атомного кооперативного сдвига работает на несколько порядков медленнее, и поэтому атомы движутся преимущественно за счет отдельных перескоков. При более высоких температурах скорость коллективной диффузии атомов (вначале никеля и, вероятно, меди) становится сравнимой с таковой для единичных атомов [19]. Это объясняется тем, что, например при  $T = 650$  К, никель имеет значительно более высокий коэффициент диффузии в Zr ( $D \sim 10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с), чем алюминий ( $D \sim 5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с), и следовательно, время коллективного сдвига для атомов Ni становится сопоставимым со временем диффузии отдельных атомов. Длину диффузионного пути можно определить по формуле  $L = 2\sqrt{Dt}$ , где  $t$  — время. Таким образом, длина диффузионного пути в течение 100 с при  $T = 650$  К равна 60 нм, что для Ni составляет около 200 межатомных расстояний, в то время как для Al  $L = 4$  нм, или около 10 межатомных расстояний.

На основании приведенных выше расчетов значение 650 К можно рассматривать как температуру «замерзания» (при охлаждении) для атомов Ni (и, возможно, также для Cu, так как оба этих металла очень похожи по многим характеристикам), в то время как атомы Al становятся подвижными только при  $T > 670$  К, когда величина  $D$  составляет около  $10^{-18}$  м<sup>2</sup>/с [20]. Авторы [21] также предположили, что процесс стеклования в многокомпонентной системе происходит не равномерно, но постепенно, в диапазоне температур вблизи интервала стеклования, что отражает структурную неоднородность на атомном уровне.

## Механические свойства

### Механические свойства ОМС при комнатной температуре

Атомная структура стекол определяет их свойства, в частности механические, по величине которых, например прочности, они значительно превосходят кристаллические сплавы. Условный предел текучести ( $\sigma_y$ ) для ОМС на основе Cu, Ti и Zr достигает ~2 ГПа, на основе Ni ~ 3 ГПа, на основе Fe ~ 4 ГПа, на основе Fe и Co ~ 5 ГПа, для сплавов Co—Ta—V ~ 6 ГПа. Металлические стекла обладают не только большой прочностью, но и высокими показателями твердости, износостойкости и упругой деформации ( $\epsilon$ ) до 2 %, что вместе с повышенным условным пределом текучести приводит к высоким значениям запасенной энергии упру-

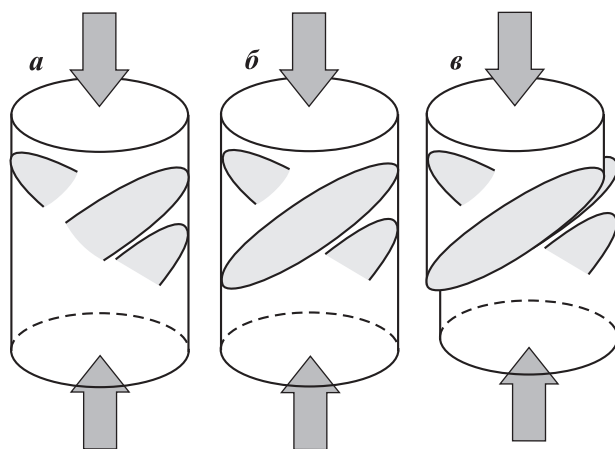
гой деформации ( $W = E\varepsilon^2/2 = \sigma_y/2E$ ). Однако отсутствие традиционных механизмов пластической деформации, например дислокационного или двойникового типа, присущих кристаллическим сплавам, обуславливает низкую пластичность аморфных сплавов [22].

При этом металлические стекла все же далеко не так хрупки, как оксидные, и в целом занимают промежуточное положение по значению вязкости разрушения между керамикой и кристаллическими сплавами. Более того, следует заметить, что недавно были разработаны сплавы ОМС  $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$  [23] и  $Pd_{79}Ag_{3,5}P_6Si_{9,5}Ge_2$  [24], обладающие рекордно высокой вязкостью разрушения — порядка  $100 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ . Была также обнаружена неупругая однородная деформация в аморфной матрице после снятия упругой [25] и пластической [26, 27] деформаций.

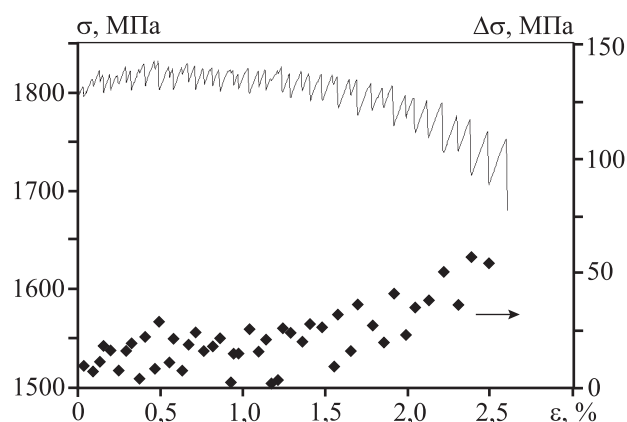
При относительно низкой гомологической температуре пластическая деформация ОМС происходит путем распространения полос сдвига, имеющих  $10\text{--}20 \text{ нм}$  в ширину [28], которые типично формируют ступени на поверхности образца до нескольких микрометров в высоту [29] и даже более. В ранних работах [30, 31] предложена концепция локального сдвигового механизма деформации в небольших объемах в качестве основного микроскопического механизма пластичности в ОМС. Тем не менее многие из них разрушаются до начала макропластической деформации при образовании одной полосы сдвига. Это происходит

из-за разупрочнения образца в локальных полосах сдвига и дальнейшей локализации деформации, в отличие от кристаллических сплавов, в которых деформационное упрочнение приводит к макроскопически более однородной деформации. Однако если зарождаются несколько полос сдвига с попеременной локализацией деформации в каждой из них, то до определенного момента (1-я стадия деформации, см. рис. 2, а) может иметь место макроскопически однородная деформация образца, которая является предпочтительной для получения более пластичных ОМС [32]. В связи с этим исследование процесса зарождения полос сдвига в ОМС (который еще мало изучен, хотя некоторые успехи имеются [33]) и их распространения представляет большой интерес.

В ходе испытаний на сжатие при комнатной температуре и достаточно малых скоростях деформации образцы ОМС с относительно высокой пластичностью демонстрируют кривые «зубчатого» течения с чередующимися сбросами нагрузки («зубчатое» течение исчезает при высоких скоростях деформации), но примерно постоянным максимальным истинным напряжением ( $\sigma$ ) деформации на начальной стадии (рис. 3), а также с приблизительно макроскопически однородной деформацией образца, когда он в целом сохраняет исходную геометрию (см. рис. 2, а). При определенном значении относительной деформации ( $\varepsilon \sim 1,5\%$ , см. рис. 3) происходит переход (см. рис. 2, б) от образования множественных полос сдвига к концентрации деформации в доминантной полосе (2-я стадия деформации, см. рис. 2, в и рис. 4), что приводит к уменьшению напряжения течения (см. рис. 3)



**Рис. 2.** Схематическое изображение полос сдвига  
а — начальная стадия деформации (1-я стадия, на которой, как правило, обнаруживается образование не одной, а нескольких полос сдвига, многие из которых не пересекают образец насквозь); б — установившееся течение в одной из доминантных полос сдвига (переходный этап); в — сдвиг одной части образца по отношению к другой (2-я стадия)



**Рис. 3.** Кривая деформации ОМС системы  $Zr\text{--}Cu\text{--}Fe\text{--}Al$  в пластической области и соответствующие сбросы напряжения за один акт движения существующей полосы сдвига или генерации новой полосы

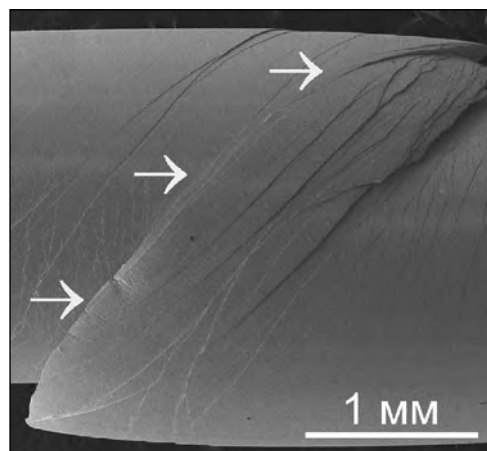
и увеличению величины падения напряжения ( $\Delta\sigma$ ) за один акт сброса нагрузки при продвижении полосы сдвига. В некоторых ОМС макроскопически однородная деформация (с приблизительно постоянным истинным напряжением деформации) может достигать 5 % [34].

Формирование полос сдвиговой деформации [35, 36] приводит к появлению ступенек на боковой поверхности образца, что показано на рис. 4. В зависимости от условий нагружения может иметь место локальный нагрев в полосах сдвига [37, 38]. В случае, когда сдвиг обусловлен релаксацией упругой энергии образца, значительное повышение температуры может возникнуть в результате локализованного течения. Локальный нагрев в полосах сдвига, в зависимости от температуры, напряжения и скорости деформации, может стимулировать переход от неоднородной деформации образца под нагрузкой к однородному течению [35, 40]. И тем не менее есть основания полагать, что значительный нагрев образца происходит только в местах концентрации полос сдвига — вблизи микротрещин или у поверхности разрушения [39]. Кроме того, представляет интерес изучение влияния размера образца, приводящего к хрупкому разрушению при больших его величинах [41].

На поверхности разрушения образцов отмечается характерный для металлических стекол рисунок типа «венозной сетки», порожденный неустойчивостью поверхности, когда воздух проникает в слой жидкости (рис. 5 [42]), что означает локальное расплавление материала на поверхности разрушения [43]. Однако такой узор проявляется только в тех местах, где скорость распространения трещины была достаточно высока [44].

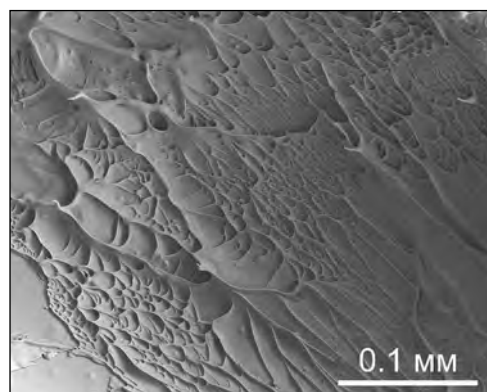
Образец ОМС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_5\text{P}_{15}$ , вырезанный из малой части пирамидального слитка, где скорость охлаждения была выше, показал гораздо большую пластичность с относительной деформацией 27 % по сравнению с ее величиной 2,5 % для образца, полученного из большей части слитка [45]. Скорость охлаждения в образцах диаметром 1 и 5 мм различается в несколько раз, что подразумевает большую разницу в строении стекловидной фазы [46], которая проявляется в повышенной энтальпии релаксации малого образца перед достижением температуры стеклования ( $T_g$ ) при нагреве. Роль молярного объема в хрупкости стекловидных сплавов также обсуждалась в [9, 47].

Также следует помнить, что пластичность ОМС зависит не только от абсолютного размера образ-



**Рис. 4.** СЭМ-изображение боковой поверхности пластичного образца ОМС системы  $\text{Zr-Cu-Fe-Al}$ , деформированного при комнатной температуре

Наблюдаются множественные полосы сдвига, образовавшиеся на начальной стадии. Стрелками показано формирование доминантной полосы сдвига, приводящей к прерывистому скольжению



**Рис. 5.** Поверхность разрушения образца ОМС на основе циркония, деформированного на сжатие при комнатной температуре (СЭМ)

Типичный рисунок в виде «венозной сетки», образующийся при проникновении воздуха в канал развития трещины

ца, но и от геометрического соотношения ширины (или диаметра) к высоте [48, 49], которое оказывает влияние на формирование полос сдвига и деформационные процессы [50, 51]. Образцы с соотношением высоты к диаметру  $\leq 1$  показывают высокую пластичность [27, 52] из-за влияния пуансонов машины на процесс пластической деформации.

Вязкость разрушения образца ОМС состава  $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$  и размером 7 мм с введением усталостных трещин равна  $K_{Ic} = 55 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$  [53], а термообработка приводит к частичной или полной кристаллизации и 50-кратному снижению значения  $K_{Ic}$  до 1,21 и 1,04  $\text{МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$  соответственно. По другим источникам, вязкость разрушения

образцов  $\text{Zr-Ti-Ni-Cu-Be}$  с надрезом при введении усталостных трещин была значительно ниже —  $18,4 \pm 1,4 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$  [54]. Это свидетельствует о высокой чувствительности ОМС к микроскопическим дефектам и концентраторам напряжений. В то же время усталостные характеристики сплавов ОМС на основе циркония сопоставимы со свойствами высокопрочных кристаллических сплавов [55, 56].

Для большинства ОМС [57, 58] были получены отрицательные значения показателя скоростной чувствительности (ПСЧ) при испытаниях на одноосное сжатие. Данный факт, возможно, объясняется тем, что количество избыточного объема, порожденного деформацией [59], увеличивается с ростом ее скорости до тех пор, пока она не станет так высока, что время релаксации оказывается недостаточным для того, чтобы соответственно поднять напряжение течения. Положительный ПСЧ, обнаруживаемый при наноиндентировании, может быть связан с типом напряженного состояния [60], которое ближе к трехосному сжатию при испытаниях на твердость. Сплав  $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10,0}\text{Ti}_{5,0}$  при сжатии демонстрирует отрицательное значение ПСЧ [61], но становится нечувствительным к скорости деформации при вдавливании индентора [62].

Тем не менее металлические стекла деформируются более однородно на наноуровне. Исследования образцов на растяжение с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), проводившиеся *in-situ*, показали, что в отличие от ОМС систем  $\text{Zr-Ni-Cu-Al-Pd}$  и  $\text{Zr-Ni-Al-Pd}$  [63], в которых наблюдалась динамическая нанокристаллизация путем формирования наноразмерных частиц кубической фазы в пределах полос сдвига, стекловидные образцы  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_5\text{Al}_{7,5}\text{Pd}_{12,5}$  не показали каких-либо следов нанокристаллизации независимо от наличия или отсутствия облучения электронами при деформации [64]. Также области локализованной деформации в образцах, испытанных в колонне ПЭМ, не похожи на классические полосы сдвига (рис. 6): они значительно шире по сравнению с полосами высоколокализованной деформации в объемных стеклах [65].

Ближние результаты были получены при деформации образцов сплава  $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{14,6}\text{Ti}_5$  толщиной около 200 нм [66], полученных утонением сфокусированным ионным пучком, а также для субмикронных столбиков стеклообразного сплава  $\text{Pd}_{77}\text{Si}_{23}$  [67].



**Рис. 6.** Трещина при деформации аморфного сплава  $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_5\text{Al}_{7,5}\text{Pd}_{12,5}$  в колонне ПЭМ (светлопольное изображение). Заметно наличие области пластической деформации перед трещиной

Согласно тепловым расчетам энергосодержание в полосе сдвига и, соответственно, рост температуры образца зависят от скорости деформации и величины сдвига ( $\delta$ ) в дополнение к теплопроводности стекловидной фазы [68–71].

В последнее время ряд экспериментальных и расчетных исследований показал, что внутренняя структура металлических стекол играет ключевую роль в определении их механических характеристик. Было, например, отмечено, что разные истории обработки объемных металлических стеклообразных сплавов (режимы отжига и скорости охлаждения) приводят к изменению химического и топологического атомных порядков и, следовательно, к изменению механических свойств [72–74]. Такие структурные изменения были объяснены с точки зрения свободного объема и конфигурационной потенциальной энергии [75, 76]. Компьютерное моделирование показало, что изменения скорости охлаждения сплава  $\text{Cu-Zr}$  сопровождались изменением доли икосаэдрических кластеров и их влиянием на пластичность [77].

Было также отмечено, что, в то время как объемный модуль упругости ( $B$ ) независим от структурных преобразований, модуль сдвига ( $G$ ) и, следовательно, коэффициент Пуассона ( $\nu$ ), или  $G/B$ -соотношение, зависят от истории получения и обработки сплава (например, от скорости охлаждения). Также добавление элемента, повышающего  $\nu$ , обуславливает образование потенциально пластичного ОМС [78]. Изменение состава ОМС  $\text{Zr}_{63-x}\text{Cu}_{24}\text{Al}_x\text{Ni}_{10}\text{Co}_3$ , приводящее к соответствующим изменениям модуля упругости, объясняет вариации механических свойств с точки зрения внутренних структурных изменений [77], которые могут быть весьма значительными [79]. Влияние малой концентрации алюминия на упругие и пласти-

ческие свойства ОМС состава  $Zr_{63-x}Cu_{24}Al_xNi_{10}Co_3$  показали заметное увеличение значений пластической деформации в случае сплавов с повышенным коэффициентом Пуассона.

Когда пространственно-однородное изменение температуры происходит в образце, имеющем в составе более одной фазы, или поликристаллическом образце некубической фазы (с сильной анизотропией теплового расширения—сжатия), то деформация неоднородна. Термоциклирование при криогенной температуре вызывает «омоложение» металлических стекол [80] с достижением состояния с повышенной энергией, что приводит к росту их пластичности. Это объясняется внутренней неоднородностью структуры стекла [81], что предполагает неравномерное значение коэффициента теплового расширения.

### Механические свойства ОМС при криогенной температуре

Образцы ОМС  $Zr-Ni-Cu-Al$ , испытанные при температуре, близкой к 77 К — температуре кипения жидкого азота ( $LN_2$ ), показывают, как правило, более высокую прочность на сжатие по сравнению с образцом, исследованным при комнатной температуре [82]. При этом во время тестирования при криогенных температурах на кривой деформации не наблюдаются сбросы напряжения. Диаграмма напряжение—деформация для ОМС  $Zr_{64,13}Ni_{10,12}Cu_{15,75}Al_{10}$  при температуре, близкой к температуре кипения  $LN_2$ , показана на рис. 7, а.

Образец, испытанный при  $LN_2$ , показал более высокую прочность на сжатие по сравнению с ОМС, исследованным при комнатной температуре. В обоих случаях пластичность различается от образца к образцу. И при криогенной температуре разрушение объемных металлических стекол тоже очень чувствительно к макроскопическим дефектам [83], что объясняет большой разброс в значениях пластичности. Также при криогенной температуре в образцах обнаружено образование локализованных полос сдвиговой деформации (рис. 7, б). Если диаграммы напряжение—деформация при комнатной температуре (см. рис. 3) показывают регулярные сбросы нагрузки, которые характерны для многих ОМС [84], то во время тестирования при криогенных температурах зубцы на кривой не появляются (по крайней мере в пределах чувствительности используемой экспериментальной установки). Отсутствие или наличие скачков нагрузки на деформационной кривой объясняется соотно-

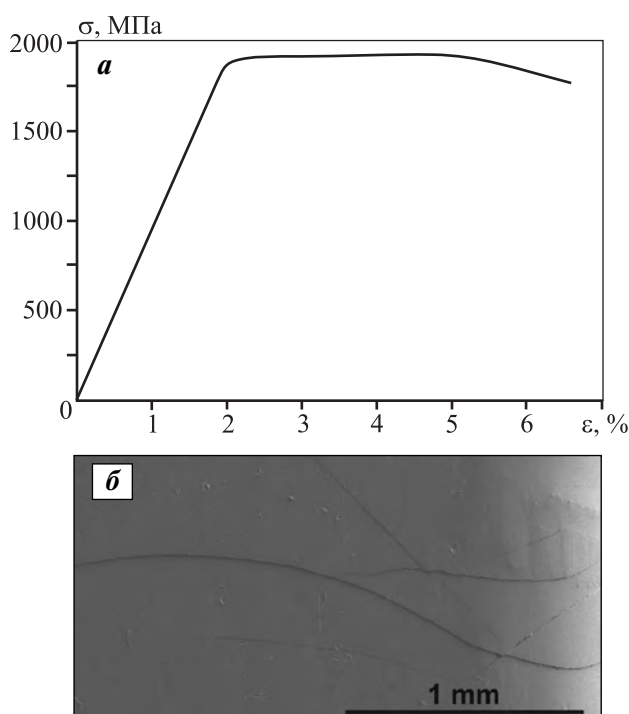


Рис. 7. Диаграмма напряжение—деформация для ОМС  $Zr_{64,13}Ni_{10,12}Cu_{15,75}Al_{10}$  при температуре, близкой к температуре кипения жидкого азота  $LN_2$ , (а) и СЭМ-изображение боковой поверхности после разрушения образца (видны полосы сдвига) (б)

шением конкурирующих процессов: сдвиговыми смещениями в образце за счет образования и распространения зон избыточного объема в полосах скольжения и диффузионными перестройками искаженной структуры как внутри этих полос, так и на их фронте. При понижении температуры эти процессы замедляются, что приводит к исчезновению скачков на деформационных кривых.

### Методы повышения механических свойств

Микротвердость стержней из сплава  $Zr_{60+x}Cu_{25-x}Fe_5Al_{10}$  ( $x = 0; 2,5; 5; 7,5; 10$ ) диаметром 2 мм в литом состоянии линейно уменьшается от 480 до 435 HV с увеличением концентрации Zr с 60 до 67,5 ат. % [34]. Это означает, что повышенное содержание Zr, особенно при переходе в область доэвтектических составов, приводит к образованию более мягкой стекловидной фазы. При увеличении содержания Zr пластичность до разрушения ( $\epsilon_f$ ) увеличивается до определенного предела, а условный предел текучести и напряжение течения уменьшаются. Такой подход позволяет получать ОМС, демонстрирующие пластичность на растяжение в тонких образцах при достаточно высоких скоростях деформации [85, 86]. Некоторые мно-

гокомпонентные ОМС тоже показали улучшение пластических свойств [87].

Обработка ОМС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$  флюсом ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) увеличивает не только его стеклообразующую способность, но и пластичность [88]. Если необработанные литые образцы показывают относительную деформацию около 3 % (по данным 3 измерений), то после обработки этот показатель становится порядка 52 %. Вероятным объяснением является влияние включений оксидов, которые могут служить как центрами гетерогенного зарождения кристаллов при затвердевании, так и местами появления трещин при деформации.

Пористые ОМС являются весьма перспективными для определенных приложений из-за их низкой плотности, повышенной пластичности и пониженного значения модуля нормальной упругости [89, 90]. Так, сплавы  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  с пористостью  $\Pi = 3,7$  об.% имеют  $\sigma_{0,2} = 1520$  МПа и  $\epsilon_f = 18$  %. Наблюдаемые значения пластичности намного превосходят таковую монолитного объемного образца стеклообразного сплава без пор, который разрушается сразу после достижения предела упругости деформации. Сплавы  $\text{Pd}_{42,5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7,5}\text{P}_{20}$  с  $\Pi > 40$  об.% не разрушаются при испытании на сжатие, хотя и напряжение течения составляет менее 1000 МПа.

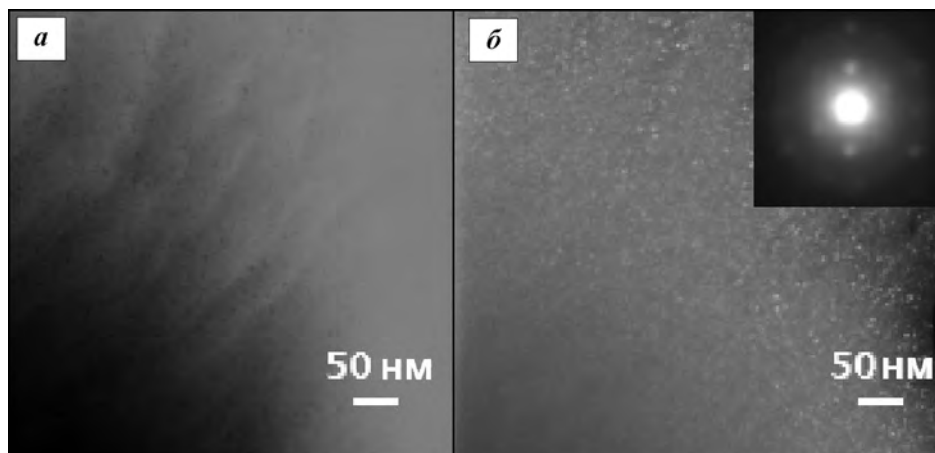
Как показано на рис. 8, образование нанокристаллов в результате деформации ОМС  $\text{Ti}_{44,1}\text{Zr}_{9,8}\text{Pd}_{9,8}\text{Cu}_{30,38}\text{Sn}_{3,92}\text{Nb}_2$  диаметром 3 мм наблюдалось в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) [91].

Помимо возможного местного повышения температуры при деформации кристаллизация в по-

лосе сдвига обусловлена чрезвычайно высокой концентрацией избыточного объема. Это приводит к значительному увеличению коэффициента диффузии и снижению энергии активации кристаллизации [92]. В то же время в ОМС  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{30}\text{P}_{20}$  образование фазы  $cF4$  размером 5–7 нм было обнаружено только около трещины, в то время как отсутствие нанокристаллизации наблюдалось в полосах деформации.

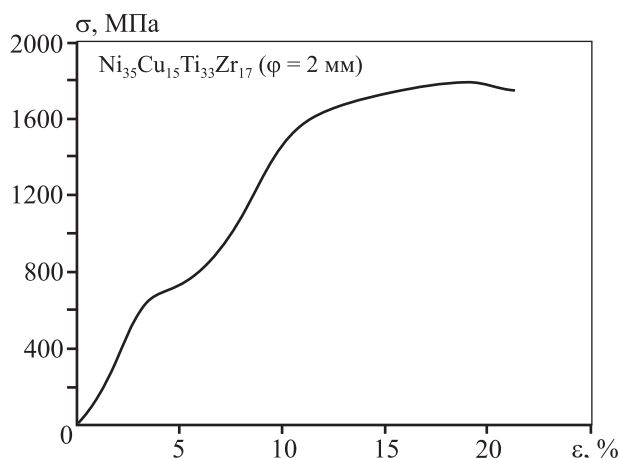
Кристаллизация ОМС — это способ производства двухфазных материалов [93]. Кристаллы действуют как сильные барьеры для распространения полос сдвиговой деформации, способствуя их ветвлению и формированию нескольких групп сдвигообразования, увеличивая тем самым пластичность и предотвращая преждевременное хрупкое разрушение. Также сплав  $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{17}$ , полученный литьем в медную изложницу, имеет превосходное сочетание прочности и пластичности не только за счет эффекта от двухфазной структуры (металлическое стекло и аустенитная фаза  $cP2$ ), но и за счет деформационного мартенситного превращения ( $cP2 \rightarrow mP4$ ) [94]. Высокий предел прочности (2000 МПа) сочетается с повышенной пластичностью (до 15 %) относительной деформации на сжатие. Недавно было разработано большое количество подобных многокомпонентных сплавов на основе этой системы с хорошими механическими свойствами [95, 96].

Двухфазные композиции типа ОМС—кристалл не демонстрируют сбросы нагрузки, а показывают однородное течение даже при комнатной температуре (рис. 9), хотя локализованные полосы сдвига формируются и в данных материалах.



**Рис. 8.** Структура ОМС  $\text{Ti}_{44,1}\text{Zr}_{9,8}\text{Pd}_{9,8}\text{Cu}_{30,38}\text{Sn}_{3,92}\text{Nb}_2$  диаметром 3 мм после деформации при  $T = 298$  К (ПЭМ)

*a* — светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение, вставка — картина нанолучевой дифракции



**Рис. 9.** Кривая деформации сплава типа ОМС—кристалл *cP2*

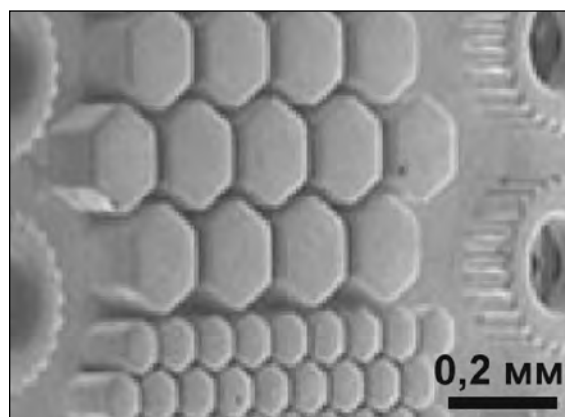
При  $\sigma = 635$  МПа начинается мартенситное превращение, приводящее к повышению пластичности образца

Сплавы Cu—Zr—Al—Co [97, 98] и Cu—Zr—Al [99] показывают деформационное упрочнение вследствие мартенситного превращения при деформации. Наиболее успешные результаты получены в сплавах на основе Zr, содержащих бериллий — элемент с низкой технологичностью (может образовывать токсичный оксид), который затрудняет формирование интерметаллических соединений и обуславливает получение граничного твердого раствора в дендритной форме [100]. Данные сплавы показали высокую пластичность на растяжение.

### Механические свойства и деформация при нагреве

При нагреве выше температуры стеклования ( $T_g$ ), но ниже температуры кристаллизации ( $T_x$ ) металлические стекла, как и полимеры, показывают пластическое течение при относительно малом напряжении течения. Это позволяет проводить формовку в переохлажденной жидкости с получением изделий разной формы и наблюдать высокое относительное удлинение в тысячи процентов.

Объемные металлические стекла могут подвергаться термомеханической обработке или сварке [101] в состоянии переохлажденной жидкости. Они демонстрируют сверхпластичность [102] (хорошую текучесть в состоянии переохлажденной жидкости с относительным удлинением до тысяч процентов), в том числе и при высокой скорости деформации. При этом последующее охлаждение возвращает ОМС аморфную структуру. Термопластическое формование отпечатков микро- и наноразмерных рельефов высокого качества легко осу-



**Рис. 10.** Отпечаток на поверхности стеклообразного сплава  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ , полученный вдавливанием пресс-формы

ществляется на поверхности ОМС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$  из-за высокой термической стабильности данного стекловидного сплава и низкой вязкости переохлажденной жидкости при нагреве выше  $T_g$  [103].

Вдавливание плоских кремниевых пластин ( $R_q = 1$  нм) в образец произведено в температурном интервале переохлажденной жидкости. При  $T = 643$  К инкубационный период для зарождения и роста кристаллических колоний, определенный по кривым изотермической калориметрии, достигает 40 мин, что достаточно долго для успешного завершения процесса формовки. Используя низкую вязкость переохлажденной жидкости (относительно стекла) и ее благоприятные поверхностные свойства типа смачивания, на поверхности ОМС  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$  были получены различные структуры (рис. 10).

### Коррозионные свойства

Одним из важных преимуществ ОМС является их высокая коррозионная стойкость, включая пассивацию в некоторых растворах [104]. Основная причина этого заключается в наличии однофазной структуры и отсутствии специфических дефектов кристаллической решетки — дислокаций и границ между зернами. Например, сплав ОМС  $(\text{Ti}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Pd}_{0,1}\text{Cu}_{0,31}\text{Sn}_{0,4})_{98}\text{Nb}_2$  показал хорошую коррозионную стойкость и низкую плотность тока в 1 %-ном растворе молочной кислоты, растворе PBS (состав, г/л: 8 NaCl, 0,2 KCl, 1,15  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0,2  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) и растворе HBSS (8 NaCl, 0,4 KCl, 0,09  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,06  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,35  $\text{NaHCO}_3$  и 1,0 глюкозы) при комнатной температуре в атмосфере [105]. Как будет сказано ниже, высокая кор-

розионная стойкость позволяет применять ОМС в качестве биоматериалов.

## Магнитные свойства

Магнитные свойства, хотя и являются частью физических свойств, вынесены в особый раздел ввиду их важности для практического применения. Сплавы на основе железа и кобальта являются отличными магнитомягкими материалами (см. табл. 2 и рис. 11) с исключительно низкой величиной коэрцитивной силы (или коэрцитивного поля) ( $H_c$ ), достаточно высокими намагнитченностью насыщения (или магнитной индукцией насыщения) ( $B_s$ ) и магнитной проницаемостью. Кроме того, небольшая проводимость электрического тока уменьшает тепловые потери на вихревых то-

ках Фуко. Выдерживание образцов металлических стекол при криогенной температуре (77 К) показало изменение их магнитных свойств [106].

## Применение

Объемные металлические стекла имеют важные области применения в связи с высокими механическими свойствами [114, 115], а также хорошими литейными показателями и текучестью в области переохлажденной жидкости (и даже в двухфазном аморфно-кристаллическом состоянии до кристаллизации большего объема [116]). Эти материалы уже используются для изготовления спортивных товаров, часов, экранов от электромагнитных волн, оптических приборов, движущихся частей микромашин, датчиков давления, расходомеров Кориолиса [117], медицинских инструментов, биоимплантатов (особенно в случае наноструктурированных металлических стекол [118]), биоразлагаемых имплантатов [119, 120] и т.д. Кроме того, они могут использоваться в качестве износо- и коррозионно-стойких покрытий [121]. Основная же область применения ОМС в трансформаторах, особенно при высокой частоте, связана с их отличными магнитными свойствами.

Сплавы ОМС обладают высокой растворимостью водорода (например, на основе палладия) и при насыщении им демонстрируют значительное сопротивление охрупчиванию. Они оказались перспективными для применения в сепараторах для топливных элементов вследствие хорошей пропускающей способности водорода через мембраны сплавами Zr—Hf—Ni [122] и Ni—Nb—Zr [123].

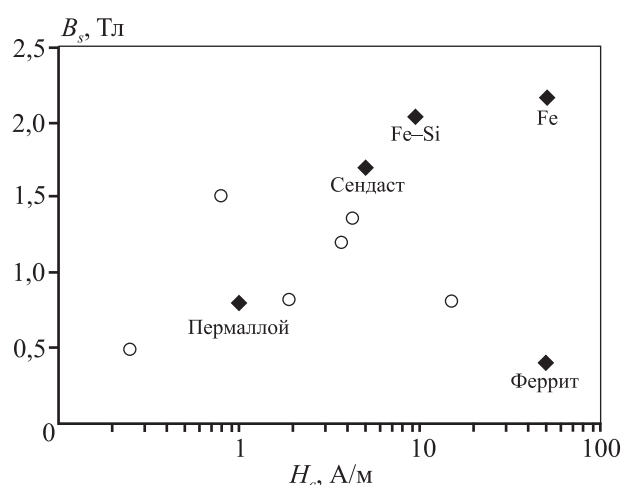
Порошки металлических стекол на основе Mg и Fe демонстрируют превосходную эффективность в реакции разложения азокрасителей по сравнению с порошками на основе железа, их кристаллическими аналогами и кристаллическим магнием [124, 125]. Тонкие аморфные оксиды на поверхности ОМС могут быть использованы для изготовления электронных приборов [126], а тонкие пленки ОМС Fe—Cr—Zr имеют коэффициент оптического пропускания до 0,9 при сохранении электрической проводимости и ферромагнетизма [127].

Шарики металлических стекол на основе железа имеют высокие механические свойства, такие как твердость по Виккерсу (900 НВ), прочность на излом (3000 МПа) и упругая деформация (2 %), что в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и гладкой внешней поверхностью де-

Таблица 2

**Состав, магнитные свойства типичных ферромагнитных ОМС и их критический диаметр**

| Состав ОМС                             | $B_s$ , Тл | $H_c$ , А/м | $D_{cr}$ , мм | Лит. источник |
|----------------------------------------|------------|-------------|---------------|---------------|
| $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$                 | 1,51       | 0,8         | 2,5           | [107]         |
| $Fe_{77}Ga_3P_{9,5}C_4B_4Si_{2,5}$     | 1,36       | 4,25        | 2,5           | [108]         |
| $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5,5}B_{31,5}$       | 0,49       | 0,25        | 3             | [109]         |
| $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_8Ti_2B_{20}$        | 0,82       | 1,9         | 1             | [110]         |
| $Fe_{74}Nb_6Y_3B_{17}$                 | 0,81       | 15          | 2             | [111]         |
| $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$                 | 1,51       | 0,8         | 2,5           | [112]         |
| $(Fe_{0,75}B_{0,15}Si_{0,1})_{96}Nb_4$ | 1,2        | 3,7         | 1,5           | [113]         |



**Рис. 11.** Магнитные свойства типичных ОМС (○) в сравнении с широко используемыми кристаллическими материалами (♦)  
Составы и свойства приведены в табл. 2

лает их эффективным инструментом для упрочнения различных материалов при пескоструйной обработке.

## Заключение

В работе проведен обзор литературы по объемным металлическим стеклам с описанием их различных свойств. Эти необычные материалы имеют большой потенциал к применению в различных областях техники как высокопрочные, износостойкие и коррозионно-устойчивые материалы. Они представляют широкий интерес для исследований их необычных свойств и структуры. Двухфазные материалы типа стекло—кристалл очень перспективны для практического применения в качестве высокопрочных конструкционных материалов в тех областях, где их относительно высокая стоимость не имеет большого значения.

Не стоит ожидать, что ОМС и двухфазные материалы даже при удешевлении составов заменят собой конструкционные стали или алюминиевые сплавы в строительстве и тяжелом машиностроении, однако они уже находят все более широкое применение в определенных областях человеческой деятельности, превосходя по многим показателям материалы-конкуренты. Кроме того, они могут привести к изобретению революционных технологий, потенциально вытесняя традиционные методы обработки металлов для инновационных областей применения.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (№ К2-2014-013 и № К2-2015-075).*

## Литература/References

1. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013; Glezer A.M., Shurygina N.A. Amorfno-nanokristallicheskie splavy [Amorphous and nanocrystalline alloys]. Moscow: Fizmatlit, 2013.
2. Лузгин Д.В., Полькин В.И. Объемные металлические стекла: Получение, структура, структурные изменения при нагреве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 43—52; Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Bulk metallic glasses: Fabrication, structure, and structural changes under heating. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 25—32.
3. Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. *Mater. Trans. JIM.* 1995. Vol. 36. P. 866—875.
4. Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. *Mater. Res. Bull.* 1999. Vol. 24. P. 42—56.
5. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al—Ni—Re // ФММ. 2002. Т. 94. С. 1—6; Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zver'kova I.I. Fazovye prevrashcheniya pri kristallizatsii amorfnykh splavov Al—Ni—Re [Phase transformations at crystallization of amorphous alloys of Al—Ni—RE]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2002. Vol. 94. P.1—6.
6. Angell C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science.* 1995. Vol. 2. P. 1924—1935.
7. Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature.* 2001. Vol. 410. P. 259—267.
8. Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А., Язвицкий М.Ю. Сдвиговая вязкость металлического стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209; Lysenko A.V., Ljahov S.A., Honik V.A., Jazvickij M.Ju. Sdvigovaya vjzskost' metallichesкого стекла Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> v uslovijah izohronnogo nagreva nizhe temperatury steklovaniya [Shift viscosity of metal Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> glass in the conditions of isochronous heating is lower than vitrification temperature]. *Fizika tverdogo tela.* 2009. Vol. 51. P. 209.
9. Aljerf M., Georgarakisa K., Yavari A.R. Shaping of metallic glasses by stress-annealing without thermal embrittlement. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 3817—3824.
10. Harms U., Shen T.D., Schwarz R.B. Thermal conductivity of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40-x</sub>Cu<sub>x</sub>P<sub>20</sub> metallic glasses. *Scripta Mater.* 2002. Vol. 47. P. 411—414.
11. Yamasaki M., Kagao S., Kawamura Y. Thermal diffusivity and conductivity of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> bulk metallic glass. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 63—67.
12. Yamasaki M., Kagao S., Kawamura Y., Yoshimura K. Thermal diffusivity and conductivity of supercooled liquid in Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>23</sub> metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 4653—4655.
13. Kimura H.M., Inoue A., Nishiyama N., Sasamori K., Haruyama O., Masumoto T. Thermal, mechanical, and physical properties of supercooled liquid in Pd—Cu—Ni—P amorphous alloy. *Sci. Rep.* 1997. Vol. 43. P. 101—106.
14. Busch R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM.* 2000. Vol. 52. P. 39—42.
15. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Yamamoto T., Kawaji H., Suryanarayana C., Inoue A. Double-stage glass transition in a metallic glass. *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. No. 144202.
16. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Асадчиков В.Е., Серебряков А.В. Эволюция структуры аморфных сплавов Co—Fe—Si—В и Fe—В при натреве ниже температуры

- кристаллизации // ФММ. 1986. No. 3. С. 496—502; *Abrosimova G.E., Aronin A.S., Asadchikov V.E., Serebrjakov A.V.* Jevoljucija struktury amorfnyh splavov Co—Fe—Si—B i Fe—B pri natreve nizhe temperatury kristallizacii [Evolution of the structure of amorphous alloys Co—Fe—Si—B and Fe—B in native below crystallization temperature]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1986. No. 3. P. 496—502.
17. *Калошкин С.Д., Томилин И.А.* Термодинамическое описание превращений аморфных твердых растворов в системе железо—кремний—бор // Журн. физ. химии. 1996. No. 1. С. 27—32; *Kaloshkin S.D., Tomilin I.A.* Termodinamicheskoe opisanie prevrashhenij amorfnyh tverdyh rastvorov v sisteme zhelezo—kremnij—bor [Thermodynamic description of the transformations of amorphous solid solutions in the system iron—silicon—boron]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1996. No. 1. P. 27—32.
  18. *Yavari A.R., Moulec A. Le, Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.Di., Kvick A.* Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1611—1619.
  19. *Zöllmer V., Rätzke K., Faupel F., Rehmet A., Geyer U.* Evidence of diffusion via collective hopping in metallic supercooled liquids and glasses. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. No. 220201.
  20. *Knorr M.P., Freitag M.K., Mehrer H.J.* Self-diffusion in the amorphous and supercooled liquid state of the bulk metallic glass  $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ . *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 250–252. P. 669—673.
  21. *Egami T.* Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 510—517.
  22. *Поздняков В.А., Глезер А.М.* Структурные механизмы разрушения аморфных металлических сплавов // Доклады РАН. 2002. Т. 387. No. 4. С. 471—474; *Pozdnyakov V.A., Glezer A.M.* Strukturnye mehanizmy razrusheniya amorfnyh metallicheskikh splavov [Structural mechanisms of fracture in amorphous metallic alloys]. 2002. *Doklady Physics*. 2002. Vol. 47. P. 852—855.
  23. *He Q., Cheng Y.Q., Ma E., Xu J.* Locating bulk metallic glasses with high fracture toughness: chemical effects and composition optimization. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 202—215.
  24. *Demetriou M.D., Launey M.E., Garrett G., Schramm P.J., Hofmann D.C., Johnson W.L., Ritchie R.O.* A damage tolerant glass. *Nature Mater.* 2011. Vol. 10. P. 123—128.
  25. *Ke H.B., Wen P., Peng H.L., Wang W.H., Greer A.L.* Homogeneous deformation of metallic glass at room temperature reveals large dilatation. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 64. P. 966—969.
  26. *Abrosimova G.E., Aronin A.S., Afonikova N.S., Kobelev N.P.* Influence of deformation on the structural transformation of the  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  amorphous phase. *Phys. Solid State*. 2010. Vol. 52. P. 1892—1898.
  27. *Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Wang Z., Miyama M.J., Tsarkov A.A., Churyumov A.Yu.* Plastic deformation studies of Zr-based bulk metallic glassy samples with a low aspect ratio. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 616. P. 288—296.
  28. *Conner R.D., Li Y., Nix W.D., Johnson W.L.* Shear band spacing under bending of Zr-based metallic glass plates. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 2429—2434.
  29. *Donovan P.E., Stobbs W.M.* The structure of shear bands in metallic glasses. *Acta Metall.* 1981. Vol. 29. P. 1419—1436.
  30. *Spaepen F.* A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall.* 1977. Vol. 25. P. 407—415.
  31. *Argon A.* Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall.* 1979. Vol. 27. P. 47—58.
  32. *Louzguine-Luzgin D.V., Zadorozhnyy V.Yu., Chen N., Ketov S.V.* Evidence of the existence of two deformation stages in bulk metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 396—397. P. 20—24.
  33. *Perepezko J.H., Imhoff S.D., Chen M.W., Wang J.Q., Gonzalez S.* Nucleation of shear bands in amorphous alloys. *PNAS*. 2014. Vol. 111. P. 3938—3942.
  34. *Zhang Q.S., Zhang W., Xie G.Q., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A.* Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 904—909.
  35. *Schuh C.A., Lund A.C., Nieh T.G.* New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 5879—5891.
  36. *Xi K.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y., Lewandowski J.J.* Fracture of Brittle Metallic Glasses: Brittleness or Plasticity. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. No. 125510.
  37. *Lewandowski J.J., Greer A.L.* Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. P. 15—18.
  38. *Cheng Y.Q., Han Z., Li Y., Ma E.* Cold versus hot shear banding in bulk metallic glass. *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. No. 134115.
  39. *Ketov S.V., Louzguine-Luzgin D.V.* Localized shear deformation and softening of bulk metallic glass: stress or temperature driven. *Sci. Reports*. 2013. Vol. 3. P. 1—6.
  40. *Xi K.K., Zhao D.Q., Pan M.X., Wang W.H., Wu Y., Lewandowski J.J.* Fracture of brittle metallic glasses: brittleness or plasticity. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 94. P. 1—4.
  41. *Conner R.D., Johnson W.L., Paton N.E., Nix W.D.* Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. P. 904—911.
  42. *Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U.* Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 4067—4109.
  43. *Yang B., Morrison M.L., Liaw P.P.K., Buchanan R.A., Wang G., Liu C.T., Denda M.* Dynamic evolution of nano-scale shear bands in a bulk-metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 4—7.
  44. *Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Inoue A.* Nano-scale wavy fracture surface of a Pd-based bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. No. 131906.

45. Louzguine-Luzgin D.V., Chen N., Zadorozhnyy V.Yu., Seki I., Inoue A. Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>Si<sub>5</sub>P<sub>15</sub> bulk metallic glass properties variation as a function of sample thickness. *Intermetallics*. 2013. Vol. 33. P. 67–72.
46. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Ketov S.V., Louzguina-Luzgina L.V., Polkin V.I., Chen N., Fecht H., Vasiliev A.N., Kawaji H. Glass-transition process in an Au-based metallic glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. Vol. 419. P. 12–15.
47. Глезер А.М., Бетехтин В.И. Свободный объем и механизмы микроразрушения аморфных сплавов // Физика твердого тела. 1996. Т. 38. No. 6. С. 1784–1790; Glezer A.M., Betehtin V.I. Svobodnyj objom i mehanizmy mikrorazrusheniya amorfnykh splavov [Free volume and mechanisms of microfractures amorphous alloys]. *Fizika tverdogo tela*. 1996. Vol. 38. No. 6. P. 1784–1790.
48. Liu F.X., Liaw P.K., Wang G.Y., Chiang C.L., Smith D.A., Rack P.D., Chu J.P., Buchanan R.A. Specimen-geometry effects on mechanical behavior of metallic glasses. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 1014–1018.
49. Sunny G., Lewandowski J., Prakash V. Effects of annealing and specimen geometry on dynamic compression of a Zr-based bulk metallic glass. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 389–401.
50. Бетехтин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г., Кипяткова А.Ю. Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 1–5; Betekhtin V.I., Glezer A.M., Kadomisev A.G., Kipyatkova A.Yu. Izbytochnyi svobodnyi ob'em i mekhanicheskie svoistva amorfnykh splavov [Excess free volume and mechanical properties of amorphous alloys]. *Fizika tverdogo tela*. 1998. Vol. 40. P. 1–5.
51. Uchic M.D., Dimiduk D.M., Florando N., Nix W.D. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science*. 2004. Vol. 305. P. 986–989.
52. Gu L., Xu L., Zhang Q.S., Pan D., Chen N., Louzguine-Luzgin D. V., Yao K.-F., Wang W.H., Ikuhara Y. Direct in situ observation of metallic glass deformation by real-time nano-scale indentation. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. No. 9122.
53. Gilbert C.J., Ritchie R.O., Johnson W.L. Fracture toughness and fatigue-crack propagation in a Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 476–478.
54. Lowhaphandu P., Lewandowski J.J. Fracture toughness and notched toughness of bulk amorphous alloy: Zr–Ti–Ni–Cu–Be. *Scripta Mater.* 1998. Vol. 38. P. 1811–1817.
55. Zhang Z. F., Eckert J., Schultz L. Fatigue and fracture behavior of bulk metallic glass. *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. Vol. 35. P. 3489–3498.
56. Wang G.Y., Liaw P.K., Peter W.H., Yang B., Yokoyama Y., Benson M.L., Green B.A., Kirkham M., White S.A., Saleh T.A., McDaniels R.L., Steward R.V., Buchanan R.A., Liu C.T., Brook C.R. Fatigue behavior of bulk-metallic glasses. *Intermetallics*. 2004. Vol. 12. P. 885–892.
57. Dalla Torre F.H., Dubach A., Nelson A., Löffler J.F. Temperature, strain and strain rate dependence of serrated flow in bulk metallic glasses. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. P. 1774–1780.
58. Gonzalez S., Xie G.Q., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H., Inoue A. Deformation and strain rate sensitivity of a Zr–Cu–Fe–Al metallic glass. *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 528. P. 3506–3512.
59. Heggen M., Spaepen F., Feuerbacher M. Creation and annihilation of free volume during homogeneous flow of a metallic glass. *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. No. 033506.
60. Rene L., Bruno P., Rodrigues., Wondraczek L. Strain-rate sensitivity of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. Vol. 404. P. 124–134.
61. Dalla Torre F.H., Dubach A., Siegrist M., Löffler J.F. Negative strain rate sensitivity in bulk metallic glass and its similari ties with dynamic strain aging effect during deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. No. 091918.
62. Trichy G.R., Scattergood R.O., Koch C.C., Murty K.L. Ball indentation tests for a Zr-based bulk metallic glass. *Scripta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1461–1465.
63. Saida J., Setyawan A. D., Kato H., Matsushita M., Inoue A. Improvement of Plasticity in Pd Containing Zr–Al–Ni–Cu Bulk Metallic Glass by Deformation-Induced Nano Structure Change. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. P. 2732–2736.
64. Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R., Xie G., Madge S., Li S., Saida J., Greer A.L., Inoue A. Tensile deformation behaviour of Zr-based glassy alloys. *Philos. Mag. Lett.* 2010. Vol. 90. No. 2. P. 139–148.
65. Yavari A.R., Lewandowski J.J., Eckert J. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *MRS Bull.* 2007. Vol. 32. P. 635–638.
66. Guo H., Yan P.F., Wang Y.B., Tan J., Zhang Z.F., Sui M.L., Ma E. Tensile ductility and necking of metallic glass. *Nature Mater.* 2007. Vol. 6. P. 735–738.
67. Volkert C.A., Donohue A., Spaepen F. Effect of sample size on deformation in amorphous metals. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 15. P. 1–6.
68. Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. P. 15–18.
69. Zhang Y., Stelmashenko N.A., Barber Z.H., Wang W.H., Lewandowski J.J., Greer A.L. Local temperature rises during mechanical testing of metallic glasses. *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. P. 419–427.
70. Georgarakis K., Aljerf M., Li Y., Lemoulec A., Charlot F., Yavari A.R., Chornokhvostenko K., Tabachnikova E., Evangelakis G.A., Miracle D.B., Greer A. L., Zhang T. Shear band melting and serrated flow in metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. No. 031907.
71. Lewandowski J.J., Shazly M., Shamimi A., Nouri. Intrinsic and extrinsic toughness of bulk metallic glasses. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 54. P. 337–341.

72. Khonik S.V., Granato A.V., Joncich D.M., Pompe A., Khonik V.A. Evidence of distributed interstitialcy-like relaxation of the shear modulus due to structural relaxation of metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 100. No. 065501.
73. Lind M.L., Duan G., Johnson W.L. Isoconfigurational elastic constants and liquid fragility of a bulk metallic glass forming alloy. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. No. 015501.
74. Lewandowski J.J. Effects of annealing and changes in stress state on fracture toughness of bulk metallic glass. *Mater. Trans. JIM.* 2001. Vol. 42. P. 633–637.
75. Johnson W.L., Samwer K.A. Universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a  $(T/T_g)^{2/3}$  temperature dependence. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. No. 195501.
76. Demetriou M.D., Harmon J.S., Tao M., Duan G., Samwer K., Johnson W.L. Cooperative shear model for the rheology of glass-forming metallic liquids. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. No. 065502.
77. Cheng Y.Q., Cao A.J., Ma E. Correlation between the elastic modulus and the intrinsic plastic behavior of metallic glasses: The roles of atomic configuration and alloy composition. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 3253–3267.
78. Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* 2005. Vol. 85. P. 77–87.
79. Aronin A., Budchenko A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G. Nanocrystal formation in light metallic glasses at heating and deformation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 46. P. 53–69.
80. Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wang W.H., Louzguine-Luzgin D.V., Carpenter M.A., Greer A.L. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature.* 2015. Vol. 524. P. 200–203.
81. Ding J., Patinet S., Falk M. L., Cheng Y., Ma E. Soft spots and their structural signature in a metallic glass. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2014. Vol. 111. P. 14052–14056.
82. Vinogradov A., Lazarev A., Louzguine-Luzgin D.V., Yokoyama Y., Li S., Yavari A.R., Inoue A. Propagation of shear bands in metallic glasses and transition from serrated to non-serrated plastic flow at low temperatures. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. No. 20. P. 6736–6743.
83. Yu H.B., Wang W.H., Zhang J.L., Hong Shek C.H. Bai Y. Statistic analysis of the mechanical behavior of bulk metallic glasses. *Adv. Eng. Mater.* 2009. Vol. 11. P. 370–375.
84. Wright W.J., Schwarz R.B., Nix W.D. Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 319–321. P. 229–232.
85. Yokoyama Y., Fujita K., Yavari A.R., Inoue A. Malleable hypoeutectic Zr–Ni–Cu–Al bulk glassy alloys with tensile plastic elongation at room temperature. *Philos. Mag. Lett.* 2009. Vol. 89. P. 322–334.
86. Yokoyama Y., Tokunaga H., Yavari A.R., Kawamata T., Yamasaki T., Fujita K., Sugiyama K., Liaw P.K., Inoue A. Tough hypoeutectic Zr-based bulk metallic glasses. *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. Vol. 42. P. 1468–1475.
87. Inoue A., Wang Z., Louzguine-Luzgin D.V., Han Y., Kong F.L., Shalaan E., Al-Marzouki F. Effect of high-order multi-component on formation and properties of Zr-based bulk glassy alloys. *J. Alloys and Comp.* 2015. Vol. 638. P. 197–203.
88. Chen N., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Wada, Inoue A. Influence of minor Si addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> alloy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. P. 2775–2780.
89. Brothers A.H., Dunand D.C. Plasticity and damage in cellular amorphous metals. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 4427–4440.
90. Inoue A., Wada T., Louzguine-Luzgin D.V. Improved mechanical properties of bulk glassy alloys containing spherical pores. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 471. P. 144–150.
91. Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 2009. Vol. 29. P. 322–327.
92. Glezer A.M., Zaichenko S.G., Plotnikova M.R. Nature of nanocrystallization in shear bands created by megaplastic deformation in amorphous alloys. *Bull. RAS. Physics.* 2012. Vol. 76. P. 54–60.
93. Inoue A., Zhang T., Chen M. W., Sakurai T., Saida J., Matsushita M. Ductile quasicrystalline alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. P. 967–969.
94. Louzguine-Luzgin D.V., Vinogradov A., Xie G., Li S., Lazarev A., Hashimoto S., Inoue A. High-strength and ductile glassy-crystal Ni–Cu–Zr–Ti composite exhibiting stress-induced martensitic transformation. *Philos. Mag. Lett.* 2009. Vol. 89. P. 2887–2901.
95. Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Solonin A.N., Zadorozhnyi V.Yu., Xie G.Q., Li S., Louzguine-Luzgin D.V. Structure and mechanical properties of Ni–Cu–Ti–Zr composite materials with amorphous phase. *Phys. Met. Metallograph.* 2013. Vol. 114. P. 773–778.
96. Tsarkov A.A., Churyumov A.Y., Zadorozhnyi V.Y., Louzguine-Luzgin D.V. High-strength and ductile (Ti–Ni) – (Cu–Zr) crystalline/amorphous composite materials with superelasticity and TRIP effect. *J. Alloys Comp.* 2016. Vol. 658. P. 402–407.
97. Wu Y., Xiao Y., Chen G., Liu C.T., Lu Z. Bulk metallic glass composites with transformation-mediated work-hardening and ductility. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 2270–2273.
98. Hofmann D.C. Shape memory bulk metallic glass composites. *Science.* 2010. Vol. 329. P. 1294–1295.
99. Pauly S., Gorantla S., Wang G., Kühn U., Eckert J. Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses. *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. P. 473–477.
100. Hofmann D.C., Suh J.Y., Wiest A., Duan G., Lind M.L., Demetriou M.D., Johnson W.L. Designing metallic glass

- matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 1085–1090.
101. Louzguine-Luzgin D.V., Yokoyama Y., Xie G., Abe N., Inoue A. Transmission electron microscopy investigation of the structure of a welded  $Zr_{50}Cu_{30}Ni_{10}Al_{10}$  glassy alloy sample. *Philos. Mag. Lett.* 2007. Vol. 87. P. 549–554.
  102. Kawamura Y., Shibata T., Inoue A. and Masumoto T. Superplastic deformation of  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  metallic glass. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 37. P. 431–436.
  103. Chen N., Yang H.A., Caron A., Chen P.C., Lin Y.C., Louzguine-Luzgin D.V., Yao K.F., Esashi M., Inoue A. Glassforming ability and thermoplastic formability of a  $Pd_{40}Ni_{40}Si_4P_{16}$  glassy alloy. *J. Mater. Sci.* Vol. 46. No. 7. P. 2091–2096.
  104. Pang S., Zhang T., Asami K. Inoue A. Bulk glassy Ni(Co–)Nb–Ti–Zr alloys with high corrosion resistance and high strength. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375. P. 368–371.
  105. Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C*. 2009. Vol. 29. P. 322–327.
  106. Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M. Low-temperature thermo-cycling of FINEMET and metglas amorphous alloys: last achievements in theory and experiments. *J. ASTM Int. Amer. Soc. Test. Mater.* 2010. Vol. 7. No. 102479.
  107. Makino A., Kubota T., Chang C., Makabe M., Inoue A. Fe-metalloids bulk glassy alloys with high Fe content and high glass-forming ability. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. P. 1339.
  108. Shen B., Inoue A. Bulk Glassy Fe–Ga–P–C–B–Si Alloys with high glass-forming ability, high saturation magnetization and good soft magnetic properties. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 1235–1239.
  109. Inoue A., Shen B., Koshiba H., Kato H., Yavari A.R. Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic properties. *Nature Mater.* 2003. Vol. 2. P. 661–663.
  110. Makino A., Inoue A., Mizushima T. Soft magnetic properties of Fe-based bulk amorphous alloys. *Mater. Trans.* 2000. Vol. 41. P. 1471–1477.
  111. Song D.S., Kim J.H., Fleury E., Kim W.T., Kim D.H. Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe–Nb–B–Y system. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 389. P. 159–164.
  112. Makino A., Kubota T., Chang C.T., Makabe M., Inoue A. FeSiBP bulk metallic glasses with high magnetization and excellent magnetic softness. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 2499–2503.
  113. Shen B.L., Chang C.T., Inoue A. Formation, ductile deformation behavior and soft-magnetic properties of (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb bulk glassy alloys. *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 9–16.
  114. Ashby M.F., Greer A.L. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 321–326.
  115. Nishiyama N., Amiya K., Inoue A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 79. P. 449–451.
  116. Ketov S.V., Inoue A., Kato H., Louzguine-Luzgin D.V. Viscous flow of  $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Co_5$  bulk metallic glass in glass-transition and semi-solid regions. *Scripta Mater.* 2013. Vol. 68. P. 219–222.
  117. Nishiyama N., Amiya K., Inoue A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing products. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 3615–3621.
  118. Chen N., Shi X., Witte R., Nakayama K.S., Ohmura K., Wu H.K., Takeuchi A., Hahn H., Esashi M., Gleiter H., Inoue A., Louzguine D.V. A novel Ti-based nanoglass composite with submicron–nanometer-sized hierarchical structures to modulate osteoblast behaviors. *J. Mater. Chem. B*. 2013. Vol. 1. P. 2568–2574.
  119. Zberg B., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. *Nature Mater.* 2009. Vol. 8. P. 887–891.
  120. Yu H.J., Wang J.Q., Shi X.T., Louzguine-Luzgin D.V., Wu H.K., Perepezko J.H. Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility. *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 4793–4800.
  121. Petrzhik M.I., Vakaev P.V., Chueva T.R., Sviridova T.A., Molokanov V.V., Kovneristy Yu.K., Levashov E.A. From bulk metallic glasses to amorphous metallic coatings. *J. Metast. Nanocryst. Mater.* 2005. Vol. 24–25. P. 101–104.
  122. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through amorphous- $Zr_{36-x}Hf_xNi_{64}$  alloy membranes. *J. Membr. Sci.* 2003. Vol. 211. P. 149–156.
  123. Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H., Nishida M., Kajita O., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation characteristics of melt-spun Ni–Nb–Zr amorphous alloy membranes. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. P. 1885–1890.
  124. Wang J.-Q., Liu Y.-H., Chen M.-W., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Perepezko J.H. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. 418.
  125. Wang J.-Q., Liu Y.-H., Chen M.-W., Xie G.-Q., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Perepezko J.H. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder. *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 2567–2570.
  126. Trifonov A.S., Lubenchenko A.V., Polkin V.I., Pavolotsky A.B., Ketov S.V., Louzguine-Luzgin D.V. Difference in charge transport properties of Ni–Nb thin films with native and artificial oxide. *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117. No. 125704.
  127. Louzguine-Luzgin D.V., Ketov S.V., Orava J., Mizukami S. Optically transparent magnetic and electrically conductive Fe–Cr–Zr ultra-thin films. *Phys. Status Sol. A*. 2014. Vol. 211. No. 5. P. 999–1004.

## ПАМЯТИ ВЫДАЮЩЕГОСЯ УЧЕНОГО – ВЛАДИМИРА АЛЕКСАНДРОВИЧА АРУТЮНОВА

8 ноября 2016 г. на 81-м году ушел из жизни профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих промышленных технологий НИТУ «МИСиС», талантливый педагог, заслуженный деятель науки Российской Федерации, доктор технических наук Владимир Александрович Арутюнов.

В.А. Арутюнов родился в 1936 г. в Москве. После окончания средней школы в 1953 г. поступил в Московский институт стали на специальность «Металлургические печи». Получив в 1958 г. диплом, работал сначала в ГИНЦВЕТМЕТ, затем в ОКТБ Московского электродавного завода (ныне НИИГрафит), а в 1960 г. был зачислен в аспирантуру Московского института стали и сплавов на кафедру теории и автоматизации печей. В 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Теоретическое и экспериментальное исследование процессов смешения в турбулентных коаксиальных струях», а в 1964 г. прочел свой первый лекционный курс для студентов физико-химического факультета МИСиС. В 1989 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Разработка и реализация методов совершенствования топливных металлургических печей на основе математического моделирования».

Проф. В.А. Арутюнов был крупным ученым и выдающимся педагогом в области теплотехники металлургического производства, одним из создателей отечественной научной школы математического моделирования технологических аппаратов металлургического производства – промышленных печей. Совместно с учениками им созданы первые комплексные математические модели этих аппаратов, находящиеся на современном уровне развития вычислительной теплофизики и отвечающие современным требованиям, предъявляемым к численному компьютерному моделированию сложных теплофизических процессов. На основе использования этих математических моделей разработан ряд энергосберегающих технологий для различных металлургических производств, реализованных на нескольких промышленных пред-



приятиях, в частности в ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ОАО «Череповецкий сталепрокатный завод», ОАО «Семилукский огнеупорный завод», ПО «Атоммаш» и др.

Под руководством Владимира Александровича были подготовлены и защищены 3 докторские и 20 кандидатских диссертаций. Блистательный лектор и отличный методист, он снискал любовь и уважение не одного поколения студентов не только в России, но и за рубежом. С 1971 по 1974 г. он читал лекции в Алжире.

Он – автор более 125 научных работ, среди которых 15 учебников и учебных пособий, широко

известных в нашей стране и за границей, а также более 20 изобретений. По его учебникам до сих пор учатся студенты в Германии, Болгарии, Венгрии и др.

В.А. Арутюнов в течение многих лет руководил секцией теплофизики кафедры «Теплофизика и экология металлургического производства» МИСиС, был заместителем председателя Ученого совета МИСиС, членом 2 диссертационных советов по присуждению ученых степеней. Он получил звание «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» и «Заслуженный ветеран МИСиС».

С 1995 г., со дня основания журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», и до конца своих дней Владимир Александрович являлся ответственным редактором раздела «Энерго- и ресурсосбережение», активно работая и продвигая наше издание. Своими жизнелюбием и доброжелательностью, профессиональными знаниями и эрудицией, неиссякаемой энергией и трудолюбием, высоким чувством ответственности, отзывчивостью и порядочностью он снискал всеобщее признание и уважение.

Главный редактор и члены редколлегии нашего журнала выражают глубокие соболезнования родным и близким Владимира Александровича. Светлая память о нем навсегда сохранится в наших сердцах.



ISSN 1997-308X (Print)  
ISSN 2412-8767 (Online)

# Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru  
<http://www.powder.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»  
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

**Подписка:** Агентство «Урал-пресс»  
Агентство «Роспечать» — индекс 80752  
Объединенный каталог  
«Пресса России» — индекс 44337



Известия вузов

# ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru  
<http://www.cvmets.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»  
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

**Подписка:** Агентство «Урал-пресс»  
Агентство «Роспечать» — индекс 70382  
Объединенный каталог  
«Пресса России» — индекс 38610

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)

