

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

6 • 2017

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@misis.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

Сдано в набор 15.11.2017 г. Подписано в печать 14.12.2017 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», 2017 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «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

Ананьев М.В. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

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

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

Гундеров Д.В. — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

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

Залавутдинов Р.Х. — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

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

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

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

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

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

Псахье С.Г. — докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИФПМ СО РАН, Томск

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

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черногоровка, Московская обл.

Ткачева О.Ю. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Хина Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

Louzuigne 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., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

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

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

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

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

Izvestiya vuzov

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

TSVETNAYA METALLURGIYA

6 • 2017

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

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

Signed print 14.12.2017

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», 2017

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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

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

Ananyev M.V. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Belov N.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

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

Gunderov D.V. — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

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

Khina B.B. — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

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

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

Mansurov Z.A. — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

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., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

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

Psakhye S.G. — Dr. Sci., Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia

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

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

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

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

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

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Straumal B.B. — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

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

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

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

Zalavutdinov R.Kh. — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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 **Чжэн Чжихун, Крылова Л.Н., Соложенкин П.М.**
Квантово-химическое обоснование свойств биореагента, окисляющего сульфиды цветных металлов

Металлургия цветных металлов

- 11 **Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергеннова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А.**
Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом

Литейное производство

- 20 **Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Лetyагин Н.В., Белов В.Д.**
Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевого сплава МЛ19
- 31 **Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Сачкова Н.В.**
СВС-металлургия композиционных материалов на основе Nb–Si

Обработка металлов давлением

- 40 **Колмогоров Г.Л., Уткин А.О.**
Энергосиловые условия гидромеханического прессования круглых изделий
- 45 **Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Оглодиков М.С.**
Исследование формирования текстуры, микроструктуры и анизотропии свойств в процессе прокатки листов из алюминий-литиевого сплава 1420

Металловедение и термическая обработка

- 53 **Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Авксентьева Н.Н.**
Совместное влияние кальция и кремния на фазовый состав и структуру сплава Al–10%Mg
- 63 **Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А.**
Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе ZrB_2 –SiC–MoSi₂

Коррозия и защита металлов

- 70 **Ананьев М.В., Солодянкин А.А., Еремин В.А., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Фетисов А.В., Черник А.А., Яскельчик В.В., Останина Т.Н., Зайков Ю.П.**
Защитные покрытия La–Mn–Cu–O на стали-интерконнекторе 08X17T для твердооксидных топливных элементов, полученные методом электрокристаллизации из неводных растворов электролитов

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 **Zheng Zhihong, Krylova L.N., Solozhenkin P.M.**
Quantum-chemical substantiation of the properties of the bioreagent oxidizing non-ferrous metal sulfides

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 11 **Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A.**
Study of arsenic sedimentation from copper electrolyte with pseudobrookite

Foundry

- 20 **Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Letyagin N.V., Belov V.D.**
The influence of composition and heat treatment on the phase composition and mechanical properties of ML19 magnesium alloy
- 31 **Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V.**
SHS metallurgy of Nb–Si composites

Pressure Treatment of Metals

- 40 **Kolmogorov G.L., Utkin A.O.**
Power-energy conditions of round item hydro-mechanical pressing
- 45 **Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Oglodokov M.S.**
Study of texture and microstructure formation and anisotropy of properties of aluminum-lithium alloy 1420 sheets when rolling

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 53 **Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N.**
Combined effect of calcium and silicon on phase composition and structure of Al–10%Mg alloy
- 63 **Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A.**
Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in ZrB_2 –SiC–MoSi₂ system

Corrosion and Protection of Metals

- 70 **Ananyev M.V., Solodyankin A.A., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Fetisov A.V., Chernik A.A., Yaskelchik V.V., Ostanina T.N., Zaykov Yu.P.**
La–Mn–Cu–O protective coatings on 08Kh17T interconnector steel for solid oxide fuel cells obtained by electrochemical crystallization from non-aqueous electrolyte solutions

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОРЕАГЕНТА, ОКИСЛЯЮЩЕГО СУЛЬФИДЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2017 г. **Чжэн Чжихун, Л.Н. Крылова, П.М. Соложенкин**

Восточный китайский технологический университет, г. Наньчан, Китай

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва

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

Статья поступила в редакцию 20.06.17 г., доработана 10.09.17 г., подписана в печать 20.09.17 г.

Определены структурная формула и квантово-химические характеристики наиболее энергетически вероятной, устойчивой конформации молекулы биореагента, образуемого при окислении ионов железа (II) автотрофными мезофильными железобактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* в растворе серной кислоты, состоящего из иона железа (III) и трех кислотных остатков глюкуроновой кислоты. Биореагент-окислитель широко применяется в промышленности для выщелачивания металлов из сульфидных руд цветных металлов и концентратов обогащения. Проведен анализ квантово-химических характеристик молекулы биореагента в сравнении с безводным сульфатом железа (III), также используемым в качестве окислителя в гидрометаллургии. Для исследования структуры и квантово-химических характеристик использовались метод молекулярного компьютерного моделирования, теория граничных молекулярных орбиталей и принцип Пирсона. Установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкуроновой кислоты нециклической структуры. Согласно результатам исследований биореагент относится к более жесткой кислоте Льюиса (акцептору электронов), чем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Молекула биореагента менее поляризована и характеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и в 2 раза большим объемом. По рассчитанным значениям граничных молекулярных орбиталей, абсолютной жесткости и электроотрицательности сульфидов железа, меди и никеля предложено теоретическое обоснование большей упорности первичных сульфидов (пирита, пентландита, халькопирита) относительно вторичных минералов (пирротина, халькозина и ковеллина). Определяющие эффективность взаимодействия характеристики (объем, теплота образования, стерическая энергия и ее составляющие, общая энергия и др.) биореагента во много раз выше, чем у $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Большая окислительная активность биореагента относительно $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может обосновываться большим частичным зарядом атома железа и длиной связей между атомами, меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали, а также повышенной степенью переноса заряда при взаимодействии биореагента с сульфидными минералами.

Ключевые слова: железобактерии, биоокисление, биореагент, молекулярное моделирование, квантово-химические характеристики, окислительная активность, сульфат железа (III), частичный заряд атомов, энергия граничных орбиталей, сульфиды металлов, степень переноса заряда.

Чжэн Чжихун – канд. техн. наук, доцент кафедры гидрогеологии и водных ресурсов Восточного китайского технологического университета (Китай, 330013, провинция Цзянси, г. Наньчан, пр-т Гуанлань, 418).
E-mail: ecitzhzheng76@126.com.

Крылова Л.Н. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

Соложенкин П.М. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

Для цитирования: Чжэн Чжихун, Крылова Л.Н., Соложенкин П.М. Квантово-химическое обоснование свойств биореагента, окисляющего сульфиды цветных металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 4–10.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-4-10.

Zheng Zhihong, Krylova L.N., Solozhenkin P.M.

Quantum-chemical substantiation of the properties of the bioreagent oxidizing non-ferrous metal sulfides

The paper determines the structural formula and quantum chemical characteristics of the most energetically probable, stable conformation of the bioreagent molecule formed during the oxidation of iron (II) ions by the autotrophic mesophilic iron-oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a solution of sulfuric acid consisting of iron (III) ion and three acid residues of glucuronic acid.

The bioreagent oxidant is widely used in the industry for leaching metals from non-ferrous sulfide ores and enrichment concentrates. The quantum chemical characteristics of the bioreagent molecule are analyzed in comparison with the characteristics of anhydrous iron (III) sulphate, also used in hydrometallurgy as an oxidizer. The structure and quantum-chemical characteristics are studied using the method of molecular computer simulation, the theory of boundary molecular orbitals, and the Pearson principle. It has been established that the most energetically probable, stable conformation of the bioreagent molecule contains the acid residues of glucuronic acid of a non-cyclic structure. According to the research results, the bioreagent refers to the more rigid Lewis acid – electron acceptor – than iron (III) sulphate. The bioreagent molecule is less polarized, characterized by lower absolute electronegativity and 2 times larger volume. A theoretical substantiation of the greater persistence of primary sulphides – pyrite, pentlandite, chalcopyrite, relative to the secondary minerals – pyrrhotine, chalcocite and covellite is proposed based on the calculated values of the boundary molecular orbitals, absolute stiffness and electronegativity of iron, copper and nickel sulfides. The bioreagent characteristics that determine the interaction efficiency – volume, heat of formation, steric energy and its components, total energy, etc. are many times greater than for $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. The high oxidative activity of the bioreagent relative to $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ can be justified by the higher partial charge of the iron atom, the greater length of bonds between atoms, the lower energy of the lower free molecular orbitals and the greater degree of charge transfer during the interaction of the bioreagent with the sulfide minerals.

Keywords: iron oxidizing microorganisms, biooxidation, bioreagent, molecular modeling, quantum chemical characteristics, oxidative activity, iron (III) sulphate, partial charge of atoms, energy of boundary orbitals, metal sulfides, charge transfer degree.

Zheng Zhihong – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department «Hydrogeology and Water Resources», East China University of Technology (China, 330013, Jiangxi Province, Nanchang City, Economic and Technological Development Zone, Guang Lan Road, No. 418). E-mail: ecitzzhzheng76@126.com.

Krylova L.N. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Department «Enrichment and Processing of Minerals and Technogenic Raw Materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

Solozhenkin P.M. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Chief researcher, Department «Problems of complex extraction of mineral components from natural and technogenic raw materials», Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences (11020, Russia, Moscow, Kryukovsky tupik, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

Citation: Zheng Zhihong, Krylova L.N., Solozhenkin P.M. Kvantovo-khimicheskoe obosnovanie svoystv bioreagenta, okislyayushchego sulfidy tsvetnykh metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 4–10.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-4-10.

Введение

Бактериальное выщелачивание признается одной из экономичных технологий извлечения металлов из упорных, труднообогащаемых сульфидных руд, концентратов обогащения и техногенного минерального сырья [1–3]. Процесс реализуется в промышленности более 30 лет подземным, кучным и чановым способами на десятках предприятий для выщелачивания меди, никеля, цинка, кобальта, а также вскрытия тонко вкрапленных в сульфиды золота и серебра для последующего растворения [4–6].

Биовыщелачивание металлов основано на окислении сульфидов соединением, образуемым микроорганизмами, которые катализируют окисление ионов железа (II) с целью получения для своей жизнедеятельности энергии освобождающегося электрона [7, 8]. В настоящее время доказано, что действие микроорганизмов непосредственно на минералы по так называемому прямому механизму незначительно, выщелачивание металлов осуществляется формируемыми при биоокислении соединениями ионов железа (III) [9, 10]. Установлено, что в растворе окисления железа (II) микроорганизмами свободные ионы железа (III)

или связанные с сульфат-ионом отсутствуют в отличие от окисления химическими реагентами без участия клеток [11–13]. Для выщелачивания металлов наиболее часто применяются автотрофные мезофильные бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, вызывающие образование внеклеточного экзополисахарида, содержащего ион железа (III), связанного с тремя кислотными остатками глюконовой кислоты $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ [14–16]. Экспериментально выявлены значительные отличия свойств биореагента и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе кислоты: повышенная окислительная активность, различные сорбция на ионитах и условия осаждения и др. [17–19].

Для получения новых знаний о биореагенте и теоретического обоснования его свойств в настоящей работе определены и проанализированы квантово-химические характеристики молекулы биореагента, сульфата железа (III) и сульфидных минералов. Более глубокие знания о составе и свойствах биореагента-окислителя сульфидов могут использоваться для разработки новых эффективных и совершенствования действующих технологий [20].

Методы исследований

Для определения конформаций структуры и квантово-химических характеристик соединений применялся метод молекулярного компьютерного моделирования — полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» (Великобритания) и программный модуль MOPAC 2012 (США), включающий метод PM7. Анализ квантово-химических характеристик основывался на теории граничных молекулярных орбиталей [21] и принципе Пирсона «жестких и мягких кислот и оснований» (HSAB theory) [22].

Компьютерное молекулярное моделирование является современным методом, результативно применяющимся для объяснения и прогнозирования свойств веществ и взаимодействий, а также конструирования новых соединений с заданными характеристиками [23–25].

Результаты и их обсуждение

Минимизацией потенциальной энергии возможных структур молекулы установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкоурановой кислоты нециклической структуры (рис. 1), стерическая энергия которой почти в 4 раза меньше циклической (табл. 1).

Квантово-химические характеристики конформаций молекулы биореагента оптимальной структуры (рис. 2), определяющие эффективность взаимодействия, — теплота образования, стерическая энергия и ее составляющие (взаимодействия диполь-диполь, ван-дер-ваальсовы (ВДВ) и неВДВ, общая энергия) — во много раз больше,

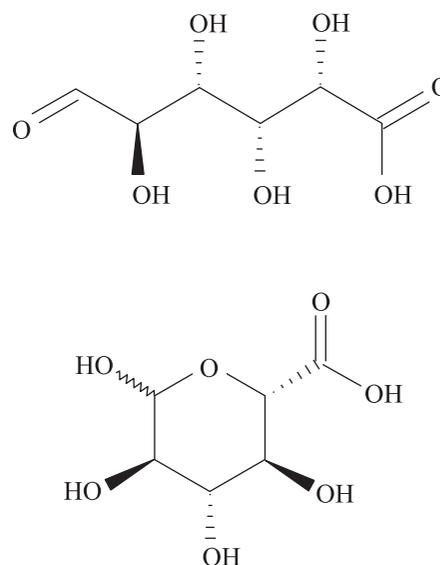


Рис. 1. Структурные формулы вероятных конформаций молекулы глюкоурановой кислоты $C_6H_{10}O_7$

чем у $Fe_2(SO_4)_3$ (см. табл. 1). Объем молекулы биореагента ациклической конформации ($642,52 \text{ \AA}^3$) в 2,4 раза больше, чем у сульфата железа ($267,76 \text{ \AA}^3$), что, по некоторым данным, влияет на эффективность взаимодействия.

Результаты расчетов показали, что молекула биореагента может иметь промежуточную граничную орбиталь и две возможные структуры, отличающиеся одним электроном и характеристиками ALPHA, содержащей 117 электронов, и BETA со 116 электронами.

Рассчитаны длины связей между атомами, частичные заряды атомов, заселенность орбиталей электронами и дипольные моменты реагентов. Установлено, что частичные заряды атомов в соединениях реагентов не соответствуют принятым валентностям: заряд атомов серы положителен и в сульфате железа составляет 2,6 и 1,9. Частичный

Таблица 1

Квантово-химические характеристики устойчивых конформаций соединений, ккал/моль

Соединение	Теплота образования	Стерическая энергия	Взаимодействие диполь-диполь	1/4-ВДВ-взаимодействия	Не 1/4-ВДВ-взаимодействия	Общ. энергия, эВ
$Fe_2(SO_4)_3$	-230,97	1,30	2,63	-3,49	-0,0523	-4861,1
Биореагент ациклической конформации	-813,21	231,52	28,54	41,51	72,539	-9173,1
Биореагент циклической конформации	-810,59	923,14	34,76	45,03	34,76	-92354,6

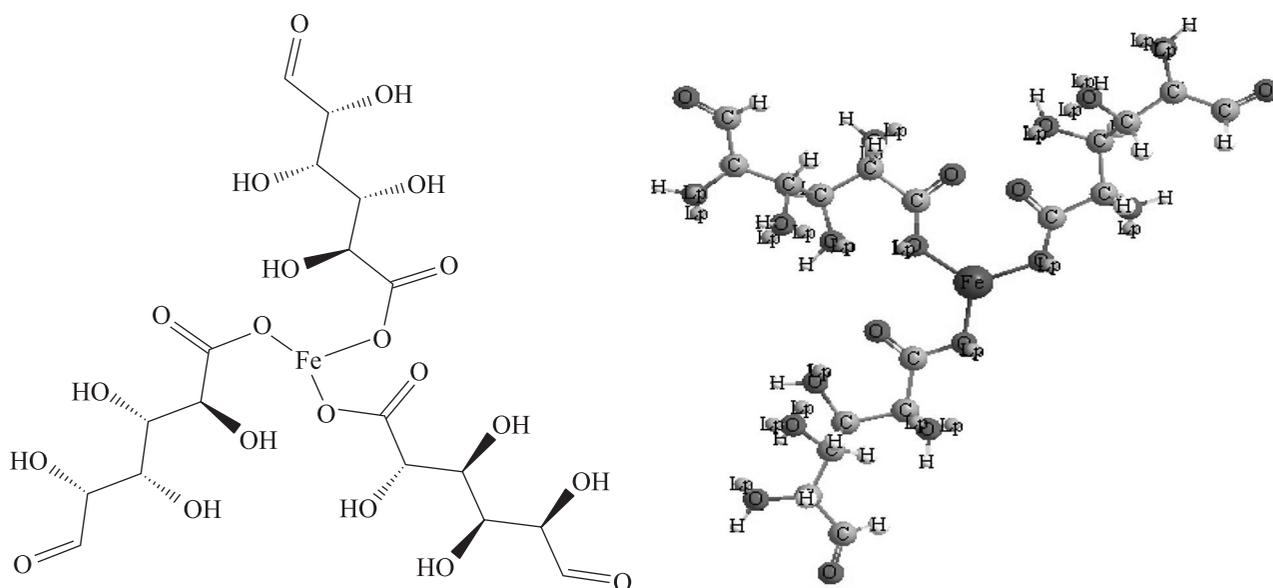


Рис. 2. Структурная формула и 3D-модель наиболее энергетически вероятной конформации молекулы биореагента $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$

заряд атома железа в молекуле биореагента нециклической структуры равен 1,15, что превышает значения 0,54 и 0,91, соответствующие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, и объясняет большую окислительную активность биореагента.

Учитывая, что прочность связи между атомами в соединении снижается с увеличением ее длины, можно заключить, что в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ наименее прочная связь наблюдается между атомами железа, так как ее длина наибольшая — 2,8 Å, чуть лучше связь между атомами кислорода и железа (длина ~2,0 Å), остальные связи почти одинаковой прочности (их длина находится в диапазоне 1,4—1,78 Å). В молекуле биореагента связь атомов железа и кислорода менее прочная (длина 1,85 Å), чем у одного из атомов железа с атомами кислорода в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (длины 1,75 и 1,76 Å), но более прочная, чем у другого атома железа с атомами кислорода (1,99 и 2,025 Å).

Биореагент в соответствии с принципом Пирсона относится к более жесткой кислоте Льюиса, акцептору электронов, чем сульфат железа (III). Молекула биореагента менее поляризована, ха-

рактеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и имеет в 2 раза больший объем. Дипольный момент сульфата железа, составляющий 6,523 Д, в 2 раза выше, соединение более полярно и менее симметрично, чем молекула биореагента — 3,240 Д.

По рассчитанным потенциалам ионизации и сродству к электрону определены уровни энергий граничных молекулярных орбиталей реагентов — высшей занятой (E_{HOMO}) и низшей свободной (E_{LUMO}). Также в соответствии с теоремой Купманса рассчитаны абсолютные величины жесткости (η) и электроотрицательности (χ) соединений по известным формулам

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

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

Из данных табл. 2 видно, что энергия граничных молекулярных орбиталей и потенциал ионизации молекулы биореагента ниже, как и сродство к электрону, чем у $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Биореагент характе-

Таблица 2

Энергетические характеристики соединений, эВ

Соединение	Потенциал ионизации	Сродство к электрону	E_{HOMO}	E_{LUMO}	η	χ
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10,511	-2,535	-10,511	-2,535	7,976	6,523
Биореагент ALPHA	10,125	-0,504	-10,125	-0,504	-9,621	-5,315
Биореагент BETA	-9,918	-0,503	-9,918	-0,503	-9,415	-5,211

Таблица 3

Квантово-химические характеристики сульфидов металлов, эВ

Минерал	$E_{НОМО}$	$E_{ЛУМО}$	η	χ
Халькопирит	-7,369	-6,865	0,504	7,117
Пентландит	-5,964	-2,769	3,195	4,367
Пирит	-7,664	-7,175	0,489	7,420
Халькозин	-14,165	-6,035	8,13	10,10
Ковеллин	-13,914	-3,237	10,677	8,576
Пирротин	-8,900	-3,358	5,542	6,129

ризуется большей абсолютной жесткостью и меньшей абсолютной отрицательностью, чем сульфат железа.

Для изучения свойств сульфидных минералов использовались теория граничных молекулярных орбиталей и квантово-химические характеристики наиболее энергетически вероятных конформаций сульфидов меди, никеля и железа, определенные в работе [24].

По результатам анализа квантово-химических характеристик минералов повышенная упорность при выщелачивании первичных сульфидов (пентландита, халькопирита и пирита) по сравнению с пирротинном и вторичными сульфидами меди (халькозином и ковеллином) может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей занятой орбитали $E_{НОМО}$, а также значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности (табл. 3). Следовательно, вторичные сульфиды меди и пирротин взаимодействуют с реагентами более активно, чем первичные сульфиды, что согласуется с экспериментальными данными.

При взаимодействии сульфидных минералов с биореагентом разница $E_{НОМО}$ и $E_{ЛУМО}$ больше, чем

с сульфатом железа (III), что может служить объяснением его повышенной окислительной активности (табл. 4).

При взаимодействии сульфидных минералов с биореагентом степень переноса заряда, характеризующая реакционную способность соединений и рассчитываемая по формуле

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{\eta_A + \eta_B},$$

существенно выше, чем при взаимодействии с сульфатом железа (см. табл. 4), что объясняет большую скорость растворения минералов биореагентом.

Заключение

Установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкуроновой кислоты нециклической структуры, стерическая энергия которой в почти 4 раза меньше, чем циклическая.

Повышенная окислительная активность биореагента относительно сульфата железа (III) обусловлена большими значениями квантово-химических характеристик, определяющих эффективность взаимодействия, частичного заряда атома железа и длины связи между атомами, а также меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента и большей степенью переноса заряда при взаимодействии с сульфидными минералами.

Упорность окисления первичных сульфидов — пентландита, халькопирита и пирита — по сравнению с пирротинном и вторичными сульфидами меди может обосновываться меньшими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали, абсолютной жесткости и электроотрицательности.

Таблица 4

Оценка эффективности взаимодействия реагентов с сульфидами

Минерал	Разница $E_{НОМО}$ минерала и $E_{ЛУМО}$ реагента, эВ		Степень переноса заряда (ΔN)	
	$Fe_2(SO_4)_3$	Биореагент ALPHA	$Fe_2(SO_4)_3$	Биореагент ALPHA
Халькопирит	4,834	6,865	0,07	0,2684
Пентландит	3,429	5,46	0,093	0,146
Пирит	5,129	7,16	0,106	0,305
Халькозин	11,63	13,66	0,222	0,327
Ковеллин	13,41	13,41	0,110	0,1997
Пирротин	6,365	8,396	0,029	0,094

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-05-06887.

Литература

- Dew D.W., Miller D.M., Van Aswegen P.C. Genmin's commercialization of the bacterial oxidation process for the treatment of refractory gold concentrates // Proc. Int. Gold Conf. (Beaver Creek, Randol, Golden, Colorado). 1993. P. 229—237.
- Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов: Курс лекций. М.: Учеба, МИСиС, 2003.
- Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOXTM process for the treatment of refractory gold concentrates // Biomining (Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D.). Berlin: Springer, 2007. P. 1—34.
- Kaksonen A.H., Mudunuru B.M., Hackl R. The role of microorganisms in gold processing and recovery: A review // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 142. P. 70—83.
- Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review. Pt. B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. Vol. 63. P. 250—257
- Neale J.W., Gericke M., Ramcharan K. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: Prospects and opportunities // Proc. 6-th Southern African Base Metals Conf. 2011. P. 367—388.
- Cobley J.G., Cox J.C. Energy conservation in acidophilic bacteria // Microbiol. Rev. 1983. Vol. 47. No. 4. P. 579—595.
- Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W. Bioleaching review. Pt. A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. Vol. 63. P. 239—248.
- Sand W., Gehrke T., Jozsa P.G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching — direct versus indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 159—175.
- Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 177—185.
- Каравайко Г.И., Росси Дж. Биогеотехнология металлов: Практик. рук-во. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989.
- Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. М.: Metallurgia, 1989.
- Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 71. P. 37—46.
- Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching // Appl. Environ. Microbiol. 1998. Vol. 64. P. 2743—2747.
- Sand W., Gehrke T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria // Res. Microbiol. 2006. Vol. 157. P. 49—56.
- Yu R.L., Tan J.X., Yang P., Sun J., Ouyang X.J., Dai Y.J. EPS-contact-leaching mechanisms of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans* // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 1427—1432.
- Фомченко Н.В. Двухстадийное бактериально-химическое окисление сульфидных концентратов золота и цветных металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012.
- Гусаков М.С. Разработка способа выщелачивания сульфидных концентратов серноокислыми растворами трехвалентного железа, полученными иммобилизированной биомассой (на примере медно-никелевого пирротинового концентрата Талнахской ОФ): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2012.
- Крылова Л.Н., Игнаткина В.А. Состав и физико-химические свойства биореагента, применяемого для выщелачивания металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. No. 6. С. 142—148.
- Крылова Л.Н., Вигандт К.А., Адамов Э.В., Чжэн Чжунхун. Достоинства и недостатки бактериального выщелачивания сульфидных концентратов // Цвет. металлы. 2013. No. 11. С. 21—26.
- Fukui K. Role of frontier orbital in chemical reactions // Science. 1982. Vol. 218. No. 4574. P. 747—754.
- Пирсон Р.Д. Жесткие и мягкие кислоты и основания // Успехи химии. 1971. Т. 40. No. 7. С. 1259—1282.
- Ramachandran K.I., Deepa G., Deepa K., Namboori P.K. Computational chemistry and molecular modeling principles and applications. GmbH: Springer-Verlag, 2008.
- Соложенкин П.М. Молекулярное моделирование тионоккарбаматов и их взаимодействия с матрицами медных минералов и пирита // Обогащение руд. 2014. No. 4. С. 38—44.

References

- Dew D.W., Miller D.M., Van Aswegen P.C. Genmin's commercialization of the bacterial oxidation process for the treatment of refractory gold concentrates. In: Proc. Int. Gold Conf. (Beaver Creek, Randol, Golden, Colorado). 1993. P. 229—237.
- Adamov EV, Panin V.V. Biotechnologia metallov: Kurs leczy [Biotechnology of metals: Lecture course]. Moscow: Utseba, MISiS, 2003.

3. Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOXTM process for the treatment of refractory gold concentrates. In: *Biomining* (Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D.). Berlin: Springer, 2007. P. 1—34.
4. Kaksonen A.H., Mudunuru B.M., Hackl R. The role of microorganisms in gold processing and recovery: A review. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 70—83.
5. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review. Pt. B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 63. P. 250—257.
6. Neale J.W., Gericke M., Ramcharan K. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: Prospects and opportunities. In: *Proc. 6th Southern African Base Metals Conf.* 2011. P. 367—388.
7. Cobley J.G., Cox J.C. Energy conservation in acidophilic bacteria. *Microbiol. Rev.* 1983. Vol. 47. No. 4. P. 579—595.
8. Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W. Bioleaching review. Pt. A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 63. P. 239—248.
9. Sand W., Gehrke T., Jozsa P.G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching — direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 59. P. 159—175.
10. Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 59. P. 177—185.
11. Karavayko G.I., Rossi J. Biogeoehnologiya metallov [Biogeoehnologiya of metals. Practical guidance]. Moscow: Center mezdunarodni proectov GKNT, 1989.
12. Mineev G.G. Biometallurgiya zolota [Biometallurgy of gold]. Moscow: Metallurgiya, 1989.
13. Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 71. P. 37—46.
14. Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. Vol. 64. P. 2743—2747.
15. Sand W., Gehrke T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. *Res. Microbiol.* 2006. Vol. 157. P. 49—56.
16. Yu R.L., Tan J.X., Yang P., Sun J., Ouyang X.J., Dai Y.J. EPS-contact-leaching mechanisms of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans*. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2008. Vol. 18. P. 1427—1432.
17. Fomchenko N.V. Dvuhstadiyalnoe bakterialno-khimicheskoe okislenie sulfidnykh koncentratov zolota i tsvetnykh metallov [Two-stage bacterial-chemical oxidation of sulphide concentrates of gold and non-ferrous metals]: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: RHTU imeni D.I. Mendeleeva, 2012.
18. Gusakov M.S. Razrabotka sposoba wiselatsivaniya sulfidnykh koncentratov sernokislimi rastvorami trivalentnogo zeleza, polusennimi immobilizovanoi biomasso (na primere medno-nikelevogo pirrotinovogo konsentrata Talnahskoi OV) [Development of a method for leaching sulfide concentrates with ferric acid solutions of trivalent iron obtained by immobilized biomass (for example, copper-nickel pyrrhotine concentrate of Talnakh mining plants)]: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2012.
19. Krylova L.N., Ignatkina V.A. Sostav i fiziko-himicheskie svoystva bioreagenta, primenyaemogo dlya wiselasiwaniya metallov [Composition and physico-chemical properties of the bioreagent used for metal leaching]. *Fiziko-technicheskie problemi razrabotki poleznykh iskopaemih*. 2016. No. 6. P. 142—148.
20. Krylova L.N., Wigandt K.A., Adamov E.V., Zheng Zhihong. Dostoinstva i nedostatki bakterialnogo wihilachiwaniya sulfidnykh koncentratow [Advantages and disadvantages of bacterial leaching of sulfide concentrates]. *Tsvet. metallurgiya*. 2013. No. 11. C. 21—26.
21. Fukui K. Role of frontier orbital in chemical reactions. *Science*. 1982. Vol. 218. No. 4574. P. 747—754.
22. Pirson R.D. Zhestkie i myagkie kisloty i osnovaniya [Hard and soft acids and bases]. *Uspehi khimii*. 1971. Vol. 40. No. 7. P. 1259—1282.
23. Ramachandran K.I., Deepa G., Deepa K., Namboori P.K. Computational chemistry and molecular modeling principles and applications. GmbH: Springer-Verlag, 2008.
24. Solozhenkin P.M. Molecularnoe modelirovanie tionocarbamatow i ich wzaimodeistwiya s matrizami mednich mineralow i pirita [Molecular modeling of thionocarbamates and their interaction with matrices of copper minerals and pyrite]. *Obogashenie rud*. 2014. No. 4. P. 38—44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПСЕВДОБРУКИТОМ

© 2017 г. **Х.Б. Омаров, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Н.Ж. Рахимжанова, А.А. Музаппаров**

Карагандинский государственный университет им. акад. Е.А. Букетова, Республика Казахстан

Статья поступила в редакцию 26.04.17 г., доработана 16.06.17 г., подписана в печать 31.08.17 г.

Представлены результаты экспериментов очистки растворов медного производства от мышьяка псевдобрукитом (Fe_2TiO_5). С использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента на четырех уровнях были изучены свойства псевдобрукита как осадителя мышьяка в медных сернокислых растворах. В качестве варьируемых факторов выбраны: кратность дозирования осадителя (КДО) – 1+4; соотношение осадителя к мышьяку ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As}$) – (1+2,5):1; температура процесса – 25+60 °С; концентрация H_2SO_4 – 120+200 г/л; продолжительность опыта – 15+60 мин. Для исследования процесса осаждения мышьяка из медного электролита использован технологический раствор ТОО «Корпорация «Казахмыс» (г. Балхаш) с содержанием компонентов, г/л: 50,7 Cu, 7,75 Ni, 9,83 As, 200 H_2SO_4 и др. По результатам рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов идентифицировано и подтверждено наличие арсенат-иона в составе твердых осадков в виде комплексного соединения гидроксосульфата арсената железа и пироарсената железа. На основе графических зависимостей степени осаждения мышьяка от исследуемых факторов определены значимые параметры (соотношение осадителя к мышьяку, температура рабочего раствора и продолжительность опыта), которые определяют эффективность извлечения мышьяка в твердую фазу псевдобрукитом. Выведена обобщенная формула математической зависимости степени осаждения мышьяка псевдобрукитом от условий проведения процесса (уравнение Протодьяконова). Установлены оптимальные условия проведения процесса очистки медного электролита, при которых более 60 % мышьяка извлекается в осадок. Разработан новый способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом.

Ключевые слова: титансодержащие минералы, псевдобрукит Fe_2TiO_5 , медный электролит, мышьяк, степень осаждения, железо, гидроксосульфат арсенат, пироарсенат, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

Омаров Х.Б. – докт. хим. наук, профессор кафедры неорганической и технической химии (НТХ), проректор по научной работе КарГУ им.акад. Е.А.Букетова (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). E-mail: Omarov_hb@ksu.kz.

Абсат З.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии (ХТН) КарГУ (100024, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Муқанова, 41). E-mail: zaure.absat.76@mail.ru.

Алдабергенова С.К. – канд. хим. наук, доцент кафедры НТХ КарГУ. E-mail: aldsau@mail.ru.

Рахимжанова Н.Ж. – канд. хим. наук, доцент кафедры ХТН КарГУ. E-mail: raximzhanova82@mail.ru.

Музаппаров А.А. – магистрант кафедры НТХ КарГУ. E-mail: asylbek77794@mail.ru.

Для цитирования: Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А. Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-11-19.

Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A.

Study of arsenic sedimentation from copper electrolyte with pseudobrookite

The article presents the results of experimental cleaning of copper manufacture solutions from arsenic with pseudobrookite (Fe_2TiO_5). The stochastic-determined design of experiment at four levels was used to study the properties of pseudobrookite as an arsenic precipitator in copper sulphuric acid solutions. The following variable factors were selected: frequency rate of precipitator dispensing: 1–4; precipitator-to-arsenic ratio ($\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As}$): (1+2,5):1; process temperature (t , °C): 25–60; sulfuric acid concentration (H_2SO_4 g/l): 120–200; experiment duration (time, minutes): 15–60. The process of arsenic sedimentation from copper electrolyte was studied using the process solution of Kazakhmys Corporation LLC (Balkhash) with the following component contents, g/l: 50,7 Cu; 7,75 Ni; 9,83 As; 200,0 H_2SO_4 , etc. X-ray and IR spectroscopy identified and confirmed the presence of arsenate ion in the solid sediment composition as a complex compound of iron hydroxysulphate arsenate and iron pyroarsenate. The plots of arsenic sedimentation rate versus studied factors were made to determine significant parameters (precipitator-to-arsenic ratio, working solution temperature and experiment duration) that determine the efficiency of arsenic extraction to a solid phase with pseudobrookite. The generalized formula for the mathematical dependence of the degree of arsenic sedimentation with pseudobrookite on the process conditions (Protodyakonov equation) was calculated. Optimal conditions for the process of copper electrolyte purifi-

cation were determined where over 60 % of arsenic is extracted to the sediment. A new method for copper electrolyte cleaning from arsenic with pseudobrookite was developed.

Keywords: titaniferous minerals, Fe_2TiO_5 pseudobrookite, copper electrolyte, arsenic, sedimentation rate, iron, hydroxysulphate arsenate, pyroarsenate, X-ray analysis, IR spectroscopy.

Omarov Kh.B. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department inorganic and technical chemistry (ITCh), Prorector on research work, Karaganda State University (KarSU) named E.A. Buketov (100028, Kazakhstan, Karaganda, Universitetskaya str., 28). E-mail: Omarov_hb@ksu.kz.

Absat Z.B. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department of chemical technology and petrochemistry (ChTP), KarSU (100024, Kazakhstan, Karaganda, Mukanova str., 41). E-mail: zaure.absat.76@mail.ru.

Aldabergenova S.K. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department ITCh, KarSU. E-mail: aldsau@mail.ru.

Rakhimzhanova N.Z. – Cand. Sci. (Chem.), Associate prof., Department ChTP, KarSU. E-mail: raximzhanova82@mail.ru.

Muzapparov A.A. – Undergraduate, Department ITCh, KarSU. E-mail: asylbek77794@mail.ru.

Citation: Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A. Issledovanie protsesssa osazhdeniya mysh'yaka iz mednogo elektrolita psevdobrukitem. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 11–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-11-19.

Введение

На сегодняшний день наибольшую часть техногенных отходов цветной металлургии составляют отходы переработки и обогащения меди, представляющие собой нерастворимые формы соединений тяжелых металлов и неметаллов, где преимущественно преобладают соединения мышьяка, сурьмы и висмута, которые негативно влияют на окружающую среду [1].

Мышьяк в виде различных соединений достаточно широко распространен в природе, входя в сопутствующие минеральные ассоциации медных руд и руд благородных металлов. При обогащении и металлургической переработке они концентрируются в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах. В условиях их захоронения мышьяк попадает в почву, делая ее непригодной для сельского хозяйства и повышая риск своего проникновения в грунтовые и сточные воды.

Вредное воздействие мышьяка сказывается не только на состоянии окружающей среды, но и на качестве товарной меди. В процессе рафинирования меди соединения мышьяка, концентрируясь в медном электролите, значительно ухудшают механические, физические и химические свойства товарной меди [2].

Согласно литературным данным [3, 4] при электрорафинировании меди с анода в электролит переходит 60–80 % As, остальное количество поступает в шлам. Распределение мышьяка между электролитом и шламом, а также форма пребывания его в растворе зависят от состава электролита и режима электролиза. Например, наличие в электролите As и Sb различной валентности приводит

к выпадению сурьмянисто-мышьяковых ($\text{Sb}^{3+}-\text{As}^{5+}$) и сурьмяно-мышьяковистых ($\text{Sb}^{5+}-\text{As}^{3+}$) осадков.

Существующие методы вывода мышьяка из производственного цикла, хранения и обезвреживания As-содержащих отходов не всегда отвечают современным требованиям комплексности использования сырья и охраны окружающей среды. Поэтому проблема вывода мышьяка из растворов медного производства остается актуальной.

Известен способ [5] очистки растворов от мышьяка природными минеральными сорбентами, такими, как ильменит, гематит, магнетит, глаукоцит и пирит. Высокая удельная поверхность минералов обеспечивает извлечение мышьяка из растворов. Наиболее высокую сорбционную способность показал ильменит (FeTiO_3) по отношению к иону As^{5+} (AsO_4^{3-}) в количестве 1,5 мг/г. К ильменитам также относят такие Ti-содержащие минералы, в которых железо находится только в оксидной форме, – псевдобрукит (Fe_2TiO_5) и аризонит ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Нами проведен физико-химический анализ As-содержащих систем на основе построения pH-диаграмм редокс-потенциала E и pH систем Ti–As– H_2O , Fe–As– H_2O и диаграмм парциальных давлений Ti– O_2 – SO_2 –As₂, Fe– O_2 – SO_2 –As₂ (рис. 1 и 2). Исследования основываются на результатах работ [6–18], которые в совокупности дают возможность прогнозировать устойчивость компонентов и продуктов взаимодействий в As-содержащих системах и оптимизировать ход гидролитических процессов. Анализ указанных диаграмм показал

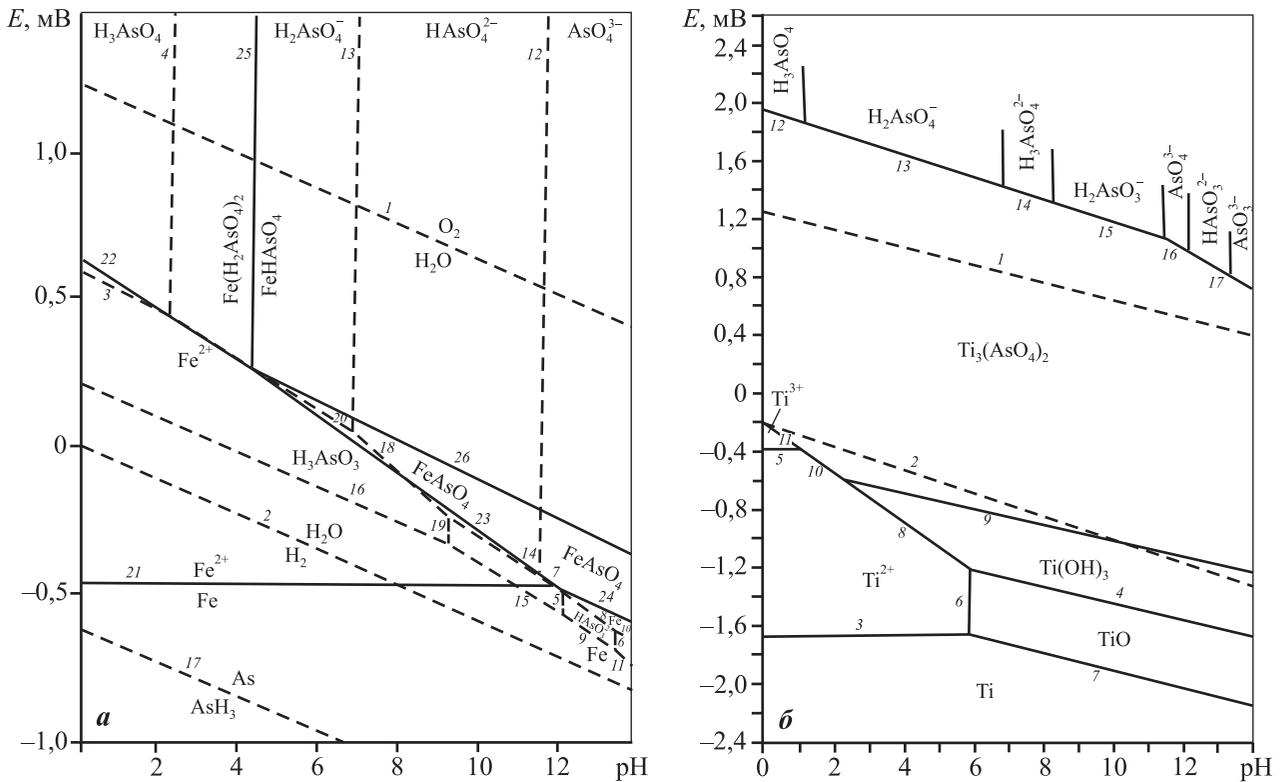


Рис. 1. Диаграммы E - pH систем Fe–As– H_2O (а) и Ti–As– H_2O (б)

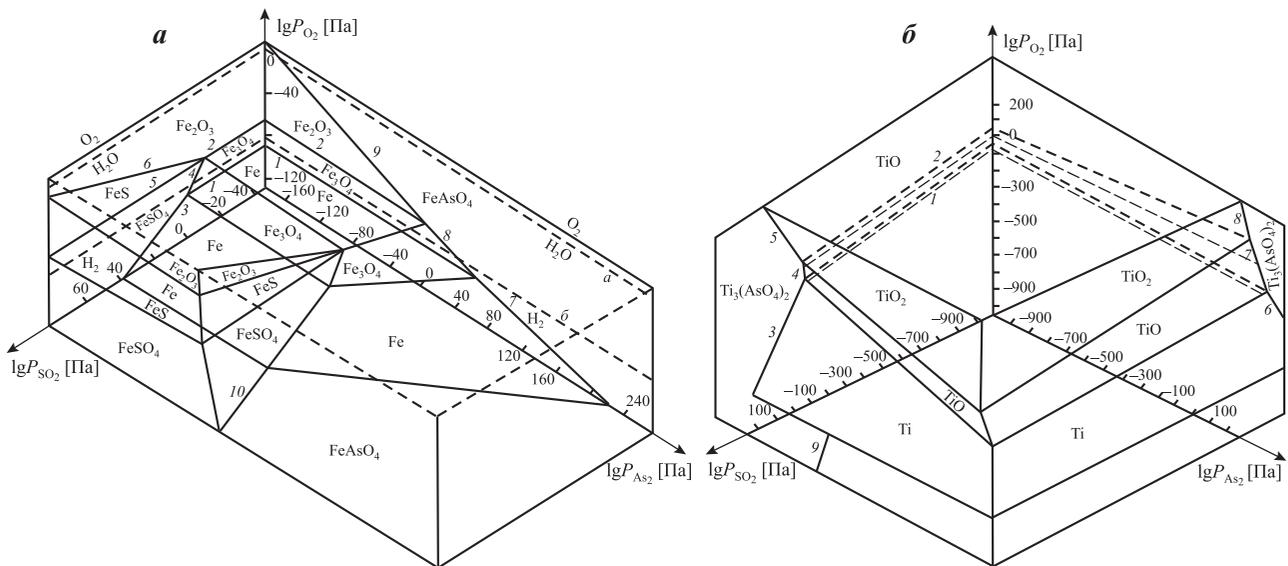


Рис. 2. Диаграмма парциальных давлений систем Fe– O_2 – SO_2 – As_2 (а) и Ti– O_2 – SO_2 – As_2 (б)

стабильность и устойчивость арсенатов железа и титана в широком диапазоне pH (от 4,2 до 14 для $FeAsO_4$ и от 0 до 14 для $Ti_3(AsO_4)_2$). Зона их существования охватывает восстановительную, водную и окислительную области при $t = 25^\circ C$, т.е. объекты, где мышьяк присутствует в форме ар-

сенатов железа или титана, могут направляться на захоронение, поскольку представляют собой устойчивые в природных условиях соединения.

Цель нашего исследования заключалась в изучении свойств Ti-содержащего минерала — псевдобрукита — как осадителя мышьяка в медных

сернокислых растворах и идентификации твердых осадков, полученных в результате опытов.

Методика исследований

Для исследования процесса осаждения мышьяка из медного электролита использовали технологический раствор ТОО «Корпорация «Казахмыс» (г. Балхаш), содержащий, г/л: 50,7 Cu, 7,75 Ni, 9,83 As, 200,0 H₂SO₄ и др.

Опыты по осаждению мышьяка из медного электролита выполняли в реакционной термостатированной ячейке емкостью 150 см³. Навеску псевдобрукита, взятую в необходимом количестве, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Температура опытов поддерживалась с точностью ±2 °С. Процесс осаждения проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью, диктуемой условием матрицы эксперимента. По истечении заданного времени осадок отделяли фильтрованием, а в фильтрате (т.е. в оставшейся после фильтрования жидкости) определяли остаточное содержание мышьяка бихроматным методом после выделения мышьяка из солянокислого раствора гипофосфитом калия [19]. Твердые осадки подвергали рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам.

Исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита псевдобрукитом проводили методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [20, 21] на 4 уровнях. В качестве варьируемых факторов выбраны следующие (табл. 1):

- кратность дозирования осадителя (КДО) — подача осадителя в реакционную ячейку порциями;
- соотношение осадителя к мышьяку (Fe₂TiO₅ : As);

Таблица 1
Факторы и уровни их варьирования при осаждении мышьяка псевдобрукитом

Фактор	Обозначение	Уровни варьирования			
		1	2	3	4
КДО	x ₁	1	2	3	4
Fe ₂ TiO ₅ : As	x ₂	1	1,5	2	2,5
t, °С	x ₃	25	40	50	60
H ₂ SO ₄ , г/л	x ₄	120	150	175	200
τ, мин	x ₅	15	30	45	60

- температура процесса (t, °С);
- концентрация серной кислоты (H₂SO₄, г/л);
- продолжительность опыта (τ, мин).

Выбор КДО обоснован возможностью периодически создавать максимальную рабочую поверхность осадителя. Варьирование концентрации серной кислоты в процессе осаждения мышьяка необходимо для получения данных, которые будут использованы на последующих стадиях переработки медного электролита — селективного разделения его компонентов.

Результаты и их обсуждение

С использованием наиболее распространенной матрицы вероятностно-детерминированного плана пятифакторного эксперимента составлен план (табл. 2), в котором номера уровней заменены их значениями из табл. 1. В колонку справа внесены результаты эксперимента по осаждению мышьяка (α_э).

Для построения частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом от изучаемых факторов x₁—x₅ результаты опытов по каждому фактору усреднялись (табл. 3).

Таблица 2
План-матрица и результаты пятифакторного эксперимента на четырех уровнях осаждения мышьяка псевдобрукитом

№ опыта	КДО (x ₁)	Fe ₂ TiO ₅ : As (x ₂)	t, °С (x ₃)	H ₂ SO ₄ , г/л (x ₄)	τ, мин (x ₅)	α _э , %
1	1	1,0	25	120	15	57,30
2	1	1,5	40	150	30	60,40
3	1	2,0	50	175	45	62,50
4	1	2,5	60	200	60	61,70
5	2	1,0	40	175	60	77,50
6	2	1,5	25	200	45	51,00
7	2	2,0	60	120	30	61,00
8	2	2,5	50	150	15	47,40
9	3	1,0	50	200	30	61,40
10	3	1,5	60	175	15	61,80
11	3	2,0	25	150	60	59,60
12	3	2,5	40	120	45	67,00
13	4	1,0	60	150	45	68,80
14	4	1,5	50	120	60	81,30
15	4	2,0	40	200	15	54,40
16	4	2,5	25	175	30	51,60

Таблица 3
Выборка для построения частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом в растворах от рассматриваемых факторов

Фактор	$\alpha_3, \%$				Среднее геометрическое значение α_3
	Уровни факторов				
	1	2	3	4	
x_1	60,48	59,23	62,45	64,03	61,60
x_2	66,25	63,63	59,38	56,93	
x_3	54,88	64,83	63,15	63,33	
x_4	66,65	59,05	63,35	57,13	
x_5	55,23	58,60	62,33	70,03	

Усредненные значения α_3 использовались для поиска аппроксимирующей функции с расчетом коэффициента корреляции и значимости (табл. 4).

На рис. 3 приведены графические зависимости степени осаждения мышьяка от всех рассматриваемых факторов.

Как видно из рис. 3, а, при увеличении КДО с 1 до 4 наблюдается незначительное (на 4 %) повышение α_3 . Это обусловлено сложной природой протекания процесса: участием серной кислоты в обменных реакциях с образованием сульфата железа и последующим его взаимодействием с анионами мышьяковой кислоты. Незначимость данного фактора, установленная в результате математиче-

Таблица 4
Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R) для частных зависимостей степени осаждения мышьяка псевдобрукитом

Функция	R	t_R	Значимость
$\alpha_3(x_1) = 1,39x + 58,08$	0,63	1,48	Не значима
$\alpha_3(x_2) = 66,90x^{-0,17}$	0,79	3,00	Значима
$\alpha_3(x_3) = (-385,50/x) + 71,35$	0,82	4,00	Значима
$\alpha_3(x_4) = (2268,76/x) + 46,96$	0,60	1,32	Не значима
$\alpha_3(x_5) = 0,32x + 59,52$	0,93	16,92	Значима

ской обработки данных, подтверждает что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция, приводящая к образованию Fe—As-содержащего комплекса.

Факт снижения степени извлечения мышьяка при увеличении количества вносимого псевдобрукита (см. рис. 3, б) также объясняется низкой скоростью стадии образования конечного стабильного As-содержащего соединения.

Если повышение температуры с 25 до 60 °С (рис. 3, в) положительно сказывается на процессе извлечения мышьяка (на 7—10 %), что вполне закономерно, то рост концентрации серной кислоты (рис. 3, г) оказывает противоположное действие. Такая зависимость α_3 от концентрации H_2SO_4 является следствием увеличения количества катион-

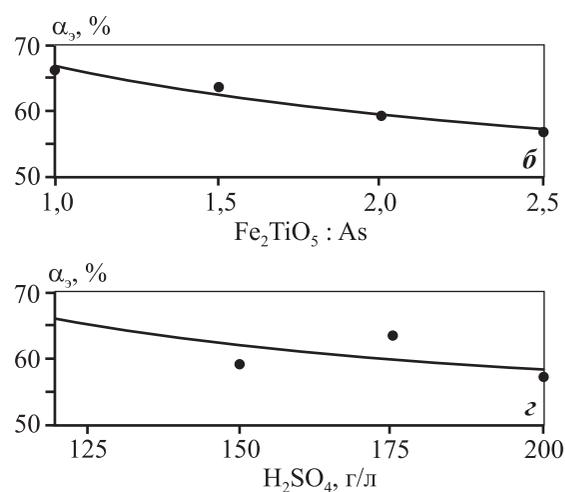
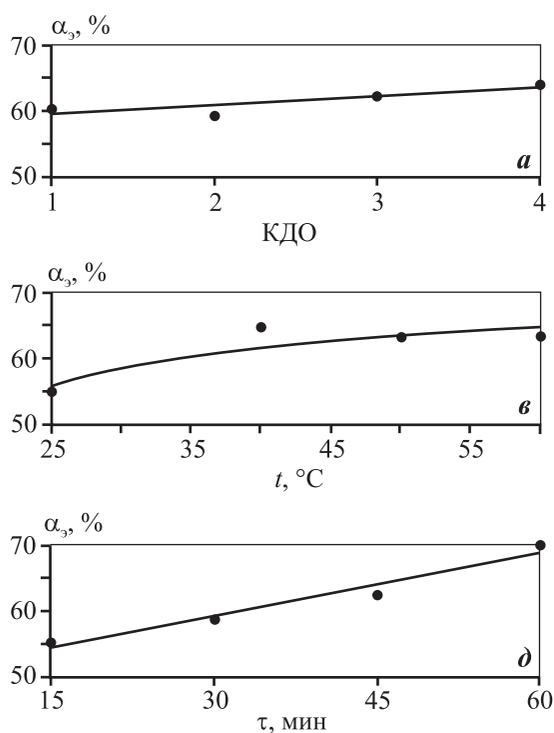


Рис. 3. Частные зависимости осаждения мышьяка от кратности дозирования осадителя (а), соотношения $Fe_2TiO_5 : As$ (б), температуры (в), содержания серной кислоты (г) и времени процесса (д)

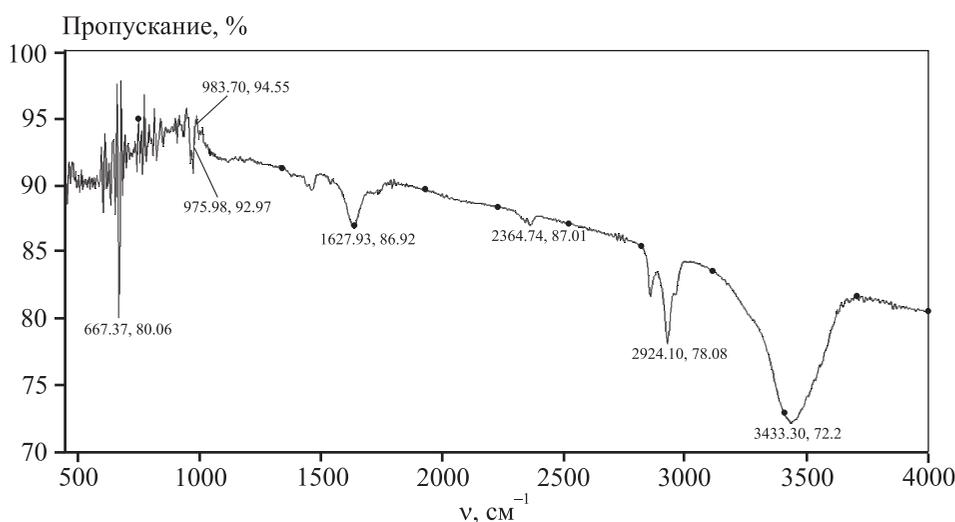


Рис. 4. ИК-спектры твердого осадка опыта осаждения мышьяка псевдобрукитом

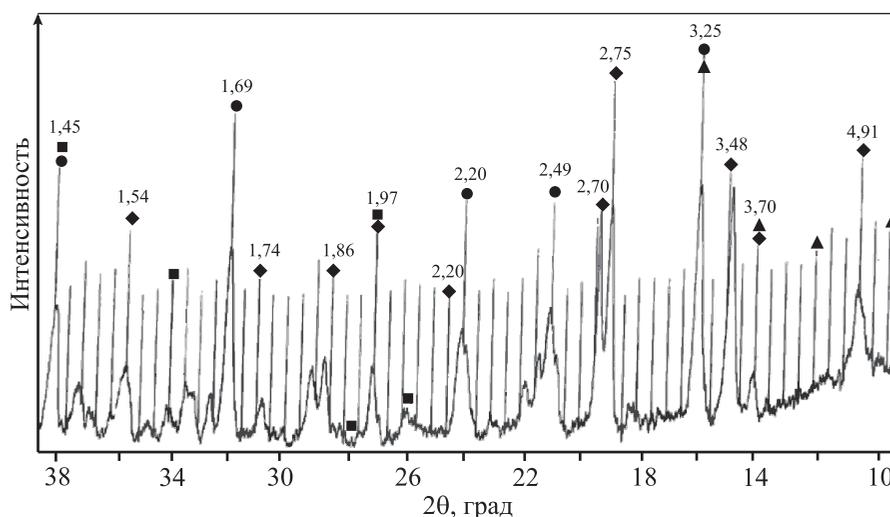


Рис. 5. Рентгенограмма твердого осадка

■ – $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x(1-x)\text{H}_2\text{O}]$; ◆ – Fe_2TiO_5 ; ● – TiO_2 ; ▲ – $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$

ных форм As в медном электролите при высоких значениях его кислотности. При дальнейшей математической обработке было выявлено, что данный фактор также не является значимым для процесса осаждения мышьяка.

Увеличение продолжительности процесса с 15 до 60 мин значительно повышает величину α , (рис. 3, д), что объясняется большим временем взаимодействия осадителя с мышьяком, позитивно влияющим на полноту его извлечения в осадок. Так, в работе [22] образование комплекса $n\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3 \cdot m\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ также зависимо от времени и температуры.

Получена обобщенная формула математической зависимости степени осаждения мышьяка

псевдобрукитом от условий проведения процесса (уравнение Протодяконова):

$$\alpha = 66,90x_2^{-0,17} (-385,50/x_3 + 71,35) \times (0,32x_5 + 59,52) 61,60^{-2}.$$

Тип используемого среднего значения α — геометрический, $R = 0,971$, $t_R = 57,93$.

Проведен сравнительный анализ полученных нами ИК-спектрограмм (рис. 4) твердого осадка опыта 5 (см. табл. 2) с данными ИК-спектров поглощения арсенатов металлов [23].

Полосы поглощения при $\nu = 500 \div 600 \text{ см}^{-1}$ указывают на колебания As—O—As-мостика, а при $800 \div 900 \text{ см}^{-1}$ — As—O-мостика, что подтверждает наличие арсенат-иона в исследуемых твердых осадках.

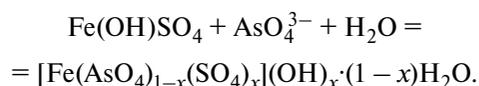
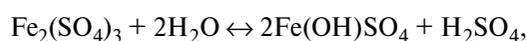
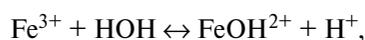
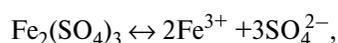
В монографии [24] установлено, что при термическом воздействии на As-содержащий образец происходит образование арсената железа $n\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3 \cdot m\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, что подтверждается полосами поглощения при $550\text{--}750\text{ см}^{-1}$, характерными и для валентных колебаний ν_{As} и ν_{S} пирроарсенатного аниона. Для иона $\text{AsO}_4^{3-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ характерна интенсивная полоса поглощения при 590 см^{-1} ввиду низкой симметрии ионов $\text{AsO}_4^{3-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В [24] установлено общее число полос поглощения, равное 9, т.е. помимо интенсивной полосы поглощения иона $\text{AsO}_4^{3-} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются также полосы при $\nu = 1170, 1620, 1675, 2300, 2350, 2950, 3930\text{ см}^{-1}$. Кроме того, автором приведены данные об ИК-спектрах поглощения метаарсенатов, характеризующихся наличием сложных интенсивных полос поглощения ν_{AsO} валентных колебаний связей AsO в области $\nu = 600\text{--}850\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, сравнив вышеуказанные результаты о спектрах поглощения арсенатов [24] с полученной нами спектрограммой, в анализируемом образце идентифицировано присутствие арсенат-ионов (AsO_4^{3-}).

С целью подтверждения результатов наших опытов и доказательства присутствия арсената железа в твердых осадках был проведен сравнительный анализ известной рентгенограммы $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x](\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ и полученной в настоящей работе рентгенограммы твердого осадка в результате осаждения мышьяка псевдобрукитом (рис. 5).

Рентгенофазовый анализ твердого осадка показал пики, доказывающие образование арсенатов. Полученные результаты совпадают с литературными данными [25, 26]. Таким образом, согласно РФА в твердом осадке идентифицированы соединения: $[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x](\text{OH})_x \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , $\text{Fe}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$ и Fe_2TiO_5 .

Осаждение мышьяка псевдобрукитом происходит в виде двух соединений — гидросульфата арсената железа и пирроарсената железа, образующихся в результате протекания следующих реакций:



Выводы

На основании анализа результатов экспериментов по осаждению мышьяка псевдобрукитом и исследования полученных твердых осадков можно сделать следующие выводы.

1. Псевдобрукит может осаждать мышьяк более чем на 70 %, что представляет практический интерес, поскольку при его использовании электролит не загрязняется посторонними примесями. Научной новизной представленной работы является применение псевдобрукита (Fe_2TiO_5) для осаждения мышьяка из промышленных сернокислых растворов медного производства, который устойчив в сильноокислых растворах и обладает высокими удельной поверхностью и реакционной способностью по отношению к арсенат-иону. Данный осадитель можно использовать для выделения мышьяка из промышленных растворов медного производства в устойчивой малотоксичной форме.

2. Установлено, что наиболее важными факторами, оказывающими значительное влияние на процесс осаждения мышьяка псевдобрукитом, являются продолжительность опыта и температура рабочего раствора. Разработан новый способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом [27], где оптимальными условиями проведения процесса осаждения являются:

- кратность дозировки осадителя — 4;
- соотношение $\text{Fe}_2\text{TiO}_5 : \text{As} = 1$;
- температура $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$;
- концентрация серной кислоты 120 г/л;
- время 60 мин.

В этих условиях в твердую фазу извлекается более 60 % As.

3. Идентифицировано и подтверждено результатами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов твердых осадков, полученных в опытах по осаждению мышьяка псевдобрукитом, наличие арсенат-иона в составе комплексного соединения гидросульфата арсената железа и пирроарсената железа.

Литература

1. *Сергеев С.* Медные проблемы цветной металлургии: Сб. науч. тр. Казахстана. Алматы, 2010. No. 3. С. 1—3.

2. Антонович Ю.Ф. История металлургии мышьяка: Сб. УрФУ. Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 100—114.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.
4. Кузнецова Т. А., Федоров В.А. Электролитическое рафинирование меди с повышенным содержанием Sb и As и вывод их из электролита // Металлургия цветных металлов. 1974. No. 4. С. 174—179.
5. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных сред // Фундаментальные исследования. 2013. No. 8. С. 666—670.
6. Гаррелс Р.И., Крайст И.А. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.
7. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Химия, 1970. Вып. 4.
8. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
9. Касенов Б.К., Алдабергенев М.К., Пашилкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. Алматы: Рауан, 1994.
10. Пашилкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. М.: Металлургия, 1984.
11. Пашилкин А.С., Спивак М.М. Построение диаграмм парциальных давлений четырехкомпонентной системы Me_1-Me_2-S-O // Комплексное использование минерального сырья. 1984. No. 1. С. 46—48.
12. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 2.
13. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамические функции оксидов BaO_2 , Ba_2O_4 и CaO_2 // Физ. химия. 2002. Т. 74. No. 6. С. 986—988.
14. Омаров Х.Б., Сагиндыкова З.Б. Термодинамика взаимодействий в системе $Pb-O_2-SO_2-As_2$ // Вестник развития науки и образования. 2008. No. 2. С. 13—19.
15. Atlas of Eh—pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file rep No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
16. Омаров Х.Б. Новый подход в обосновании способа извлечения мышьяка из медного электролита // Вестник развития науки и образования. 2007. No. 6. С. 7—11.
17. Омаров Н.В., Алдабергеннова С.К., Абсат З.Б., Рахимжанова Н.Ж. Thermodynamic analysis of $Mn-As-H_2O$, $Mn-Sb-H_2O$, $Mn-Bi-H_2O$ systems // Proc. 6-th Inter. Conf. on Biological, Chemical & Environmental Sciences (BCES-2016) (Pattaya, 8—9 Aug. 2016).
18. Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford Univ. Press, 2010.
19. Файнберг С.Ю., Филлипова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М.: Мир, 1983.
20. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Караганда: Гылым, 1994.
21. Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. Алматы, 2008. Т. 9. С. 599—633.
22. Медиханов Д.Х. Выделение мышьяка в виде арсената железа из реэкстрактов переработки медного электролита // Новости науки Казахстана. Алматы: КазГосИНТИ, 2003. No. 1. С. 9—16
23. Шелудякова Л.А., Афанасьева В.А., Подберезская Н.В., Миронов Ю.И. Спектрально-структурный анализ гидрофосфатов и арсенатов натрия // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40. No. 6. С. 1074—1077.
24. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. М.: Высш. школа, 2003.
25. Касенов Б.К., Мустафина Е.С. Фазовые равновесия и термодинамические свойства арсенатов ряда *p*-, *d*- и *f*-элементов. Караганда: Гласир, 2011.
26. Каримов К.А. Автоклавная переработка мышьяк-содержащих промпродуктов медеплавильного производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2016.
27. Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергеннова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Музаппаров А.А., Жанайдарова А.Б. Способ очистки медного электролита от мышьяка псевдобрукитом: Пат. 2016/0515.2 (РК). 2016.

References

1. Sergeev S. Mednyye problemy tsvetnoi metallurgii [Copper problems of nonferrous metallurgy]. In: *Sbornik nauchnykh trudov Kazakhstana* [Col. of scientific works of Kazakhstan]. Almaty, 2010. No. 3. P. 1.
2. Antonovich Yu.F. Istoriya metallurgii mish'yaka [History of arsenic metallurgy]. In: *Sbornik UrFU. Ekaterinburg: UrFU*, 2011. P. 100—114.
3. Baymakov Yu.V., Zhurin A.I. Electroliz v ydrometallurgii [Electrolysis in hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
4. Kuznetsova T.A., Fedorov V.A. Electrolyticheskoye rafinirovaniye medi s povyshennym soderzhaniyem Sb i As i vyvod ikh iz electrolita [The electrolytic copper refining with the increased contents Sb and As and removal them

- from electrolyte]. *Metallurgiya tsvetnykh metallov*. 1974. No. 4. P. 174—179.
5. Martem'yanov D.V., Galanov A.I., Yurmazarova T.A. Opre-deleniye sorbtionnykh kharakteristik razlichnykh mineralov pri izvlechenii ionov As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} iz vodnykh sred [Determination of the sorption characteristics of various minerals during the extraction As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} ions from aqueous]. *Fundamentalnye issledovaniya*. 2013. No. 8. P. 666—670.
 6. Garrells R.I., Kravst I.A. Rastvory, mineraly, ravnovesiya [Solutions, minerals, balances]. Moscow: Mir, 1968.
 7. Glushko V.P. Termicheskiye konstanty veshchestv [Thermal constants of substances]. Moscow: Khymya, 1970. Iss. 4.
 8. Karapet'yants M.Kh., Karapet'yants M.L. Osnovnyye termodinamicheskiye konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv [Main thermodynamic constants of mineral and organic matters]. Moscow: Khimiya, 1968.
 9. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. Termodinamicheskiye metody v khimii i metallurgii [Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy]. Almaty: Rauan, 1994.
 10. Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. Primeneniye diagrammy parcial'nykh davleniy v metallurgii [Application diagrams of fractional pressure in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
 11. Pashinkin A.S., Spivak M.M. Postroyeniye diagramm parcial'nykh davleniy chetyrekhkomponentnoy sistemy $Me_1—Me_2—S—O$ [Creation diagram of fractional pressure of a quaternary $Me_1—Me_2—S—O$ system]. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya*. 1984. No. 1. P. 46—48.
 12. Gurchich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1981. Vol. 3. Book. 2.
 13. Moiseyev G.K., Vatolin N.A. Termodinamicheskiye funktsii oksidov BaO_2 , Ba_2O_4 i CaO_2 [Thermodynamic functions of BaO_2 , Ba_2O_4 and CaO_2 oxides]. *Fizicheskaya khimiya*. 2002. Vol. 74. No. 6. P. 986—988.
 14. Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B. Termodinamika vzaimodeystviya v sisteme $Ba—O_2—SO_2—As_2$ [Thermodynamics of interactions in $Ba—O_2—SO_2—As_2$ system]. *Vestnik razvitiya nauki i obrazovaniya*. 2008. No. 2. P. 13—19
 15. Atlas of Eh—pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Open file report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
 16. Omarov Kh.B. Novyy podhod v obosnovanii sposoba izvlecheniya mish'yaka iz mednogo electrolyta [New approach in justification of a way of extraction of an arsenic from copper electrolyte]. *Vestnik razvitiya nauki i obrazovaniya*. 2007. No. 6. P. 7—11.
 17. Omarov H.B., Aldabergenova S.K., Absat Z.B., Rakhimzhanova N.J. Thermodynamic analysis of $Mn—As—H_2O$, $Mn—Sb—H_2O$, $Mn—Bi—H_2O$ systems. In: *Proc. 6-th Inter. Conf. on Biological, Chemical & Environmental Sciences (BCES-2016)* (Pattaya, 8—9 Aug. 2016).
 18. Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. The aqueous chemistry of the elements. Oxford: Oxford University Press, 2010.
 19. Faynberg S.U., Fillipova N.A. Analiz rud tsvetnykh metallov [Analysis of ores non-ferrous metals]. Moscow: Mir, 1983.
 20. Malyshev V.P. Veroyatnostno — determinirovannoe planirovanie otobrazhenie [The stochastic and determined display]. Karagandy: Gylym, 1994.
 21. Belyayev S.V., Malyshev V.P. Puti razvitiya veroyatnostno — determinirovannogo planirovaniya eksperimenta [Path of development the stochastic and determined display of experiment]. In: *Kompleksnaya pererabotka mineralnogo syrya Kazakhstana. Sostoyanie. Problemy. Resheniya* [Complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan. State. Problems. Decision]. Almaty, 2008. Vol. 9. P. 599—633.
 22. Medikhanov D.Kh. Vydileniye mysh'yaka v vide arsenata zheleza iz reekstraktov pererabotki mednogo electrolyta [Selection of arsenic in the form of iron arsenate from reekstrakt of processing copper electrolyte]. In: *Novosti nauki Kazakhstana*. Almaty: KazGosINTI, 2003. No. 1. P. 9—16.
 23. Sheludyakova L.A., Afanas'yeva V.A., Podberezskaya V.A., Mirinov Yu.I. Spectral'no — strukturnyy analiz gidro-fosfatov i arsenatov natriya [Spectral and structure analysis of hydrophosphates and sodium arsenate]. *Zhurnal strukturnoi khimii*. 1999. Vol. 40. No. 6. P. 1074—1077.
 24. Kharitonov Yu.Ya. Analiticheskaya khimiya [Analytical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 2003.
 25. Kasenov B.K., Mustafina Ye.S. Fazovyie ravnovesiya i termodinamicheskiye svoystva arsenatov ryada p -, d -, i f -elementov [Phase balances and thermodynamic properties of arsenates of a row p -, d - and f -elements]. Karaganda: Glasir, 2011.
 26. Karimov K.A. Avtoklavnyaya pererabotka mysh'yaksoderzhashchikh promproduktov medeplavil'nogo proizvodstva [Autoclave processing arsenic the containing industrial products of copper-smelting production]: Abstract of Diss. PhD. Yekaterinburg: UrFU, 2016.
 27. Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Muzapparov A.A., Zhanaidarova A.B. Sposob ochistki mednogo electrolyta ot mish'yaka psevdobrukitem [A method of cleaning copper electrolyte from arsenic with pseudobrukite]: Pat. 2016/0515.2 (RK). 2016.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ19

© 2017 г. А.В. Колтыгин, В.Е. Баженов, Н.В. Лetyагин, В.Д. Белов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.07.17 г., доработана 05.09.17 г., подписана в печать 11.09.17 г.

Исследованы образцы сплава МЛ19, содержащие, мас. %: $(0,1\pm 0,6)\text{Zn}-(0,4\pm 1,0)\text{Zr}-(1,6\pm 2,3)\text{Nd}-(1,4\pm 2,2)\text{Y}$. По результатам расчета диаграмм состояния в программе Thermo-Calc установлено влияние содержаний Nd, Y, Zn и Zr на температуры фазовых превращений и фазовый состав в равновесных условиях и при использовании модели полностью неравновесной кристаллизации Шейла–Гулливера. Показано, что при концентрации циркония в сплаве более 0,8–0,9 мас. % происходит значительное повышение температуры ликвидуса сплава и требуется увеличение температуры плавки выше 800 °С, что нежелательно при использовании стальных плавильных тиглей. Рассчитано изменение массовой доли равновесных фаз в сплаве МЛ19 с минимальным и максимальным количествами легирующих компонентов при различных температурах. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследованы микроструктуры сплавов с различным содержанием легирующих компонентов в литом и термообработанном состояниях. Изучено распределение Nd, Y, Zn и Zr в дендритной ячейке сплава в литом состоянии. Выявлено повышенное содержание неодима и цинка по границам дендритных ячеек, а иттрия – как в центре дендритной ячейки, так и по ее границам. Цирконий концентрируется в основном в центре дендритных ячеек. Его частицы, в которых также присутствует иттрий, служат центрами кристаллизации магниевого твердого раствора (Mg). Рассмотрено влияние температуры старения (200 и 250 °С) на твердость закаленных образцов и показано, что старение при 200 °С позволяет получить более высокую твердость. Термообработка сплава, включающая в себя двухступенчатую изотермическую выдержку в режиме 400 °С, 2 ч + 500 °С, 8 ч с последующей закалкой в воде и старение при 200 °С в течение 16 ч, позволила достичь прочности сплава 306 ± 8 МПа и предела текучести 161 ± 1 МПа при относительном удлинении $8,7\pm 1,6$ %.

Ключевые слова: литейные магниевые сплавы, МЛ19, Mg–Zr–PЗМ, Mg–Zr–Nd–Y–Zn, кристаллизация, термообработка, фазовый состав, Thermo-Calc.

Колтыгин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: misistlp@mail.ru.

Баженов В.Е. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Лetyагин Н.В. – магистрант той же кафедры. E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

Белов В.Д. – докт. техн. наук, заведующий той же кафедрой. E-mail: vdbelov@mail.ru.

Для цитирования: Колтыгин А.В., Баженов В.Е., Лetyагин Н.В., Белов В.Д. Влияние химического состава и режимов термической обработки на фазовый состав и механические свойства магниевого сплава МЛ19 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 20–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-20-30.

Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Letyagin N.V., Belov V.D.

The influence of composition and heat treatment on the phase composition and mechanical properties of ML19 magnesium alloy

The samples of ML19 magnesium alloy with composition, wt. %: $(0,1\pm 0,6)\text{Zn}-(0,4\pm 1,0)\text{Zr}-(1,6\pm 2,3)\text{Nd}-(1,4\pm 2,2)\text{Y}$ was investigated. The influence of Nd, Y, Zn and Zr on the equilibrium phase transitions temperatures and phase composition using the Thermo-Calc software is established. The Scheil–Gulliver solidification model was also used. We show the significant liquidus temperature increase if zirconium content in alloy is higher than 0,8–0,9 wt.%. Thus, the higher temperature of melting is required (more than 800 °C). This is undesirable if melting in a steel crucibles. The change of equilibrium fractions of phases at different temperatures in ML19 magnesium alloy with a minimum and maximum amount of alloying elements are calculated. A microstructures of the alloys with different amount of the alloying elements in as-cast and heat-treated condition has been studied using scanning electron microscopy (SEM). We investigate the concentration profile of Nd, Y, Zn and Zr in the dendritic cell of as-cast alloy. An amount of neodymium and zinc on the dendritic cell boundaries is increased. High concentration of yttrium is observed both in center and on the boundaries of the dendritic cell. High zirconium concentration mainly observed in the center of the dendritic cells. A small amount of yttrium is also present in

a zirconium particles. These particles acting as the nucleation sites for the magnesium solid solution (Mg) during the solidification. The effect of aging temperature (200 and 250 °C) on the hardness of a samples after quenching was studied. Aging at 200 °C provides a higher hardness. Investigated the change of the hardness quenched samples during the aging at 200 °C. The maximum hardness is observed in samples aged for 16–20 hours. The two-stage solution heat treatment for 2 h at 400 °C and 8 h at 500 °C with water quenching and aging at 200 °C for 16 h was performed. This heat treatment enable us to get tensile strength 306 ± 8 MPa and yield strength 161 ± 1 MPa with elongation $8,7 \pm 1,6$ %.

Keywords: magnesium cast alloys, ML19, Mg–Zr–RE, Mg–Zr–Nd–Y–Zn, solidification, heat treatment, phase composition, Thermo-Calc.

Koltygin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).
E-mail: misistlp@mail.com.

Bazhenov V.E. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS».
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

Letyagin N.V. – Student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: n.v.letyagin@gmail.com.

Belov V.D. – Dr. Sci. (Tech.), Head of Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: vdbelov@mail.ru.

Citation: Koltygin A.V., Bazhenov V.E., Letyagin N.V., Belov V.D. Vliyanie khimicheskogo sostava i rezhimov termicheskoi obrabotki na fazovyi sostav i mekhanicheskie svoystva magnievogo splava ML19. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 20–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-20-30.

Введение

Магний является самым легким из всех металлов, используемых в качестве основы для конструкционных материалов, поэтому его сплавы чаще всего используются в областях, где ценится легкость деталей, — авиации, приборо- и автомобилестроении [1, 2]. Особое внимание привлекают сплавы на основе системы Mg–Zr–PЗМ (PЗМ — Nd, Y, Gd, Dy и др.). Они имеют благоприятное сочетание высоких механических свойств при комнатной и повышенной до 250 °C (кратковременно до 300 °C) температурах с достаточно хорошей коррозионной стойкостью и технологичностью [3, 4].

В промышленности наиболее распространены сплавы, содержащие Nd и Y [5]. Неодим является одним из самых эффективных упрочнителей магния среди PЗМ цериевой группы [3, 6]. Эти материалы хорошо упрочняются в ходе термической обработки [7]. Упрочнение происходит за счет высокой растворимости иттрия и неодима в твердом растворе на основе магния при температуре, близкой к солидусу, которая сильно уменьшается при снижении температуры сплава [3, 8–10]. Обычно промышленные сплавы с неодимом и иттрием (WE54 и WE43) содержат примерно 5 %¹ Y, 2 % Nd и 2 % тяжелых редкоземельных элементов. Некоторые авторы отмечают, что добавка иттрия в сплав МЛ10 системы Mg–Zn–Zr–Nd повышает

длительную прочность при повышенной температуре за счет образования соединений (MgZn)Y и Mg₂₄Y₅, но немного снижает прочность при комнатной температуре [11]. Поэтому основное направление использования таких материалов — это изготовление отливок, работающих при повышенных температурах. Благодаря присутствию циркония в сплавах системы Mg–Zr–PЗМ отливки из них имеют однородную, мелкозернистую структуру [12, 13].

Наиболее распространенные сплавы магния с неодимом и иттрием WE54 и WE43 (табл. 1) в состоянии T6 имеют предел прочности на растяжение при комнатной температуре 275 МПа, предел текучести 200 МПа и относительное удлинение 4 % [14]. Режим упрочнения T6 включает высокотемпературный отжиг в течение 8 ч при 525 °C с охлаждением в воде и последующее старение в течение 16 ч при 250 °C [15]. Механизм упрочнения сплавов магния с иттрием и неодимом связан с образованием из твердого раствора на основе магния (Mg) метастабильных фаз, имеющих форму пластинок и сфероидов [16, 17]. Некоторые авторы утверждают, что для достижения максимального упрочнения при комнатной температуре необходимо снизить температуру старения с 250 до 210 °C, что приведет к образованию большего количества дисперсных выделений упрочняющих метастабильных фаз [18, 19].

Сплав МЛ19 (ГОСТ 2856-79) содержит меньшее количество иттрия (см. табл. 1), чем WE54 и

¹ Здесь и далее, если не указано иное, содержание элементов в сплавах приводится в мас. %.

Таблица 1
Химический состав сплава МЛ19 и его аналогов

Сплав	Содержание элементов, мас. %				
	Zn	Zr	Nd	Y	Прочие
МЛ19	0,1–0,6	0,4–1,0	1,6–2,3	1,4–2,2	
Elektron WE54	–	≥0,4	1,5–2,0	4,75–5,5	1,0–2,0 тяж. РЗМ (Yb, Er, Dy, Gd)
Elektron WE43B	–	≥0,4	–	3,7–4,3	2,4–4,4 Σ РЗМ

WE43, но при этом в нем присутствует небольшое количество цинка, которого в других распространенных сплавах с иттрием нет. Наличие цинка положительно сказывается на прочности сплава МЛ19. Установлено, что нахождение Zn в сплавах с РЗМ, когда массовое отношение Zn/РЗМ составляет около 1,7, позволяет добиться при старении выпадения высокодисперсных частиц $MgZn_2$ и $Mg_{12}Nd$, что повышает прочность сплава [20]. Однако и малое количество Zn в сплавах Mg–Zr–РЗМ повышает сопротивление ползучести [11, 21]. Кроме того, присутствие цинка также немного увеличивает прочность [11] и твердость материала после старения [6], поэтому его использование в составе сплава позволяет снизить содержание дорогого иттрия.

Таким образом, сплав МЛ19 во многих случаях представляет собой дешевую альтернативу материалам типа WE43, WE54 и в этой связи весьма интересен для промышленного использования. Однако за пределами России он практически не известен и не имеет стандартизованных аналогов, поэтому сведений о нем немного. Настоящая работа имеет целью описание кристаллизации данного сплава, его структуры и свойств в литом и термообработанном состояниях.

Материалы и методики исследования

В качестве шихты использовались чистые материалы: магний Мг90 (99,9 % Mg) (производства «СМЗ», г. Соликамск), цинк Ц0 (99,98 % Zn) и лигатура Mg–15%Zr («СОМЗ», г. Соликамск), готовый магниевый сплав МЛ10, содержащий 2,36% Nd, 0,27% Zn и 0,51%Zr («СОМЗ»), лигатуры Mg–20%Nd и Mg–20%Y (ООО «ПК Метатран», г. Москва). Масса сплава для каждой плавки составляла 300 г. Плавка велась под флюсом на основе карналлита ($KCl \cdot MgCl_2$) в высокочастотной индукционной печи в стальных тиглях. После расплавления магниевый сплав МЛ10 вводились другие компоненты шихты для получения требуе-

мого химического состава. В последнюю очередь добавлялась лигатура Mg–Zr, после чего расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 760–780 °С. При $t = 760$ °С расплав заливался в металлическую форму для получения слитков диаметром 35 мм и высотой 140 мм, из которыхготавливались образцы для определения твердости и металлографические шлифы.

Микроструктура сплавов и содержание элементов в фазах исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBH3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford.

Химический состав выплавленных сплавов определялся методом микрорентгеноспектрального анализа (EDS) на площади 1×1 мм и представлен в табл. 2.

Твердость по Бринеллю оценивалась на универсальном твердомере Nemesis 9001 фирмы «Innovatest». Использовались следующие параметры испытания: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка 62,5 кгс ($\approx 61,3$ кН), время выдержки под нагрузкой 30 с.

Образцы исследовались в литом и термообработанном состояниях. Для определения механических свойств сплава проводилась отдельная плавка по технологии, описанной выше. Она осуществлялась в печи сопротивления с использованием стального тигля большей вместимости. Заготовки для вырезки образцов по ГОСТ 1583-93

Таблица 2
Состав выплавленных сплавов

Сплав	Содержание элементов, мас. %				
	Mg	Zn	Y	Zr	Nd
Y1Nd2	Осн.	0,1	1,2	0,6	1,9
Y2Nd3	Осн.	0,7	2,0	0,7	2,6
Y2Nd2*	Осн.	0,5	1,8	0,5	2,0

*Из сплава Y2Nd2 получали образцы для механических испытаний.

диаметром 20 мм отливались в кокиль. Механические свойства определялись на цилиндрических образцах диаметром 5 мм (тип III по ГОСТ 1497-84), выточенных из литых заготовок после их термообработки. Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине Instron 5569.

Политермические разрезы диаграмм состояния, фазовый состав и кристаллизация сплавов по модели Шейла—Гулливера рассчитывались с использованием программы Thermo-Calc 2016a [22]

и термодинамической базы TTMG3 (Magnesium alloys database, version 3) [23].

Результаты и их обсуждение

Равновесная кристаллизация сплава

На рис. 1 представлены политермические разрезы диаграммы состояния Mg—Zn—Zr—Nd—Y в области существования сплава МЛ19. Показано влияние изменения концентрации каждого из легирующих элементов (ЛЭ) в пределах, определен-

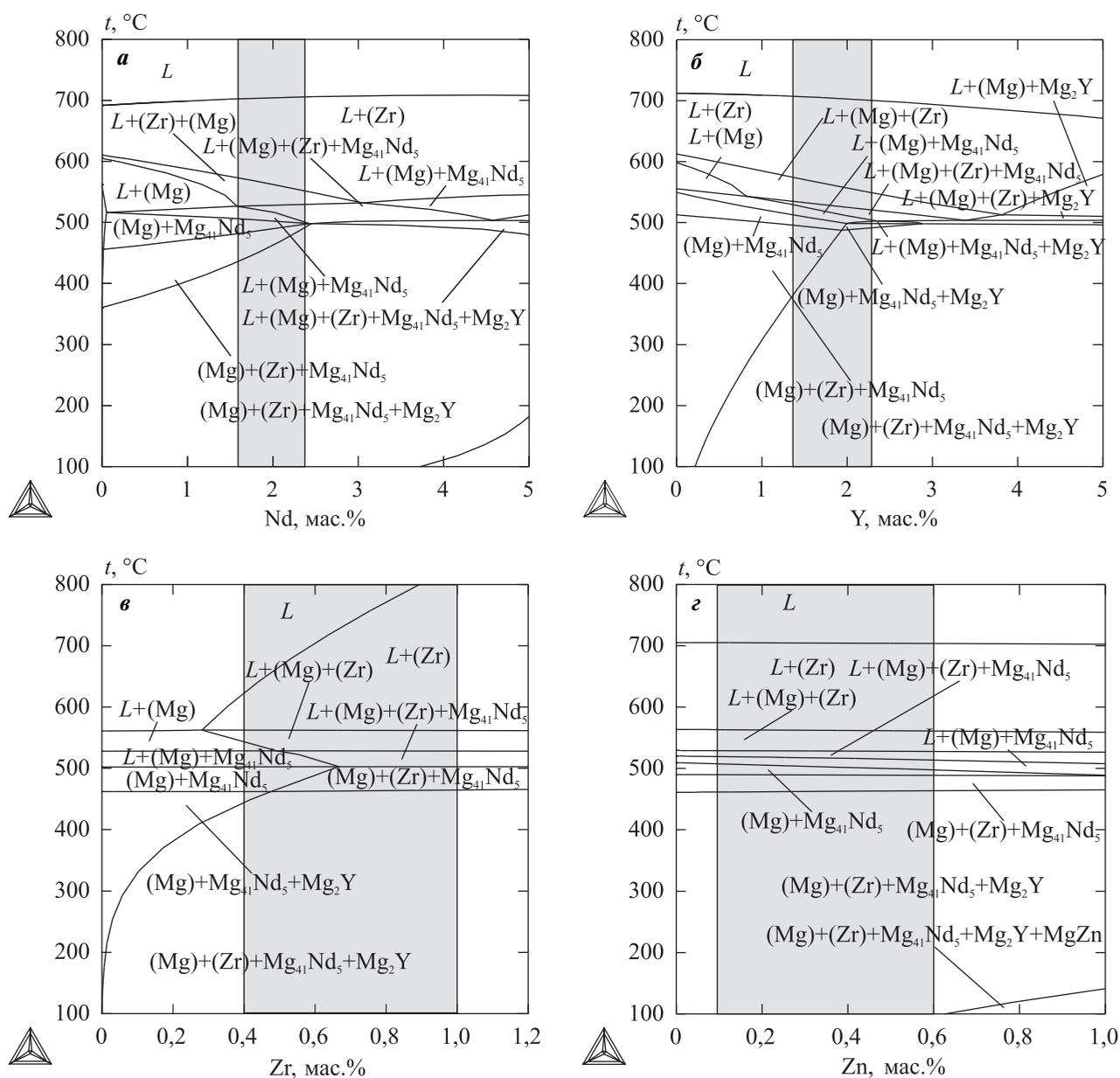
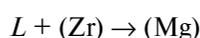


Рис. 1. Политермические сечения диаграммы состояния Mg—Zn—Zr—Nd—Y
 а — Mg—0,35%Zn—0,6%Zr—1,8%Y—(0+5)%Nd; б — Mg—0,35%Zn—0,6%Zr—2%Nd—(0+5)%Y;
 в — Mg—0,35%Zn—2%Nd—1,8%Y—(0+1,2)%Zr; г — Mg—0,6%Zr—2%Nd—1,8%Y—(0+1)%Zn

ных стандартом (серые области), на температуры фазовых превращений при среднем (относительно марочного) содержании остальных легирующих компонентов.

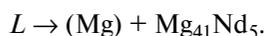
Равновесная кристаллизация начинается при достижении сплавом температуры равновесного ликвидуса ($t \sim 700$ °С при содержании 0,6 % Zr) с выпадения из жидкости первичных кристаллов практически чистого циркония (рис. 1, а) с незначительной примесью других ЛЭ (Zr). Затем при понижении температуры до 573–552 °С (в зависимости от содержания неодима) из жидкости по перитектической реакции



начинают появляться кристаллы твердого раствора на основе магния (Mg). При достижении $t \sim 530$ °С протекает перитектическая реакция



в результате которой наряду с (Mg) образуется интерметаллическая фаза $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$. В ходе этого процесса кристаллы на основе циркония (Zr) полностью растворяются в диапазоне $t = 530 \div 500$ °С, причем повышение концентрации Nd в сплаве (см. рис. 1, а) расширяет температурный интервал протекания перитектической реакции. Кристаллизация сплава заканчивается эвтектическим превращением



При этом температура равновесного ликвидуса несколько уменьшается с 507 °С до 500 °С с увеличением содержания неодима.

Повышение концентрации иттрия в сплаве в пределах его марочного состава (см. табл. 1) не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса сплава (см. рис. 1, б). При среднем содержании в нем других ЛЭ и увеличении до 2 % Y сплав попадает в область образования соединения Mg_2Y непосредственно из жидкости при $t \sim 520$ °С. При меньшей концентрации иттрия эта фаза образуется только в твердом состоянии.

Содержание циркония очень сильно влияет на температуру ликвидуса сплава (см. рис. 1, в). При максимально допустимом его количестве в сплаве МЛ19 (1 % Zr) она превышает 800 °С. Обычно такая температура не применяется при плавке магниевых сплавов из-за опасности загрязнения их нежелательными примесями и повышенных технологических потерь металла. Поэтому тех-

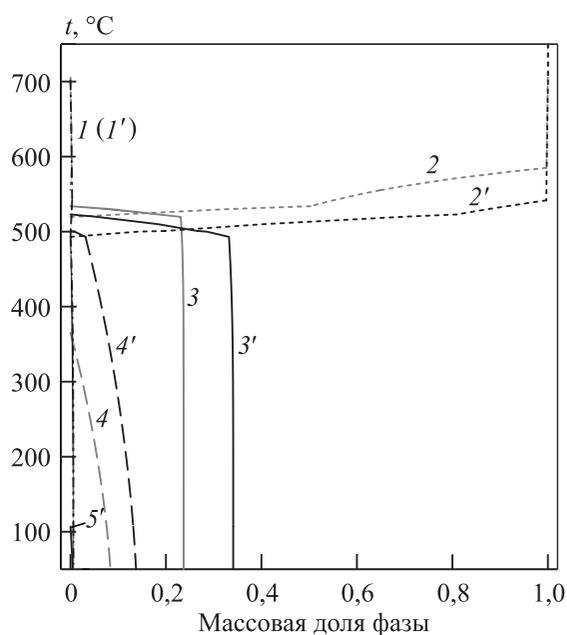


Рис. 2. Изменение массовой доли фаз в сплавах $\text{Mg}-0,1\% \text{Zn}-0,6\% \text{Zr}-1,6\% \text{Nd}-1,4\% \text{Y}$ (1–4) и $\text{Mg}-0,6\% \text{Zn}-0,6\% \text{Zr}-2,3\% \text{Nd}-2,2\% \text{Y}$ (1'–5') в зависимости от температуры
1, 1' – (Zr); 2, 2' – L; 3, 3' – $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$; 4, 4' – Mg_2Y ; 5' – MgZn

нологически возможное содержание циркония в сплаве ограничено величиной 0,8 %. На температуру ликвидуса концентрация циркония в сплаве не влияет.

Наличие цинка в сплаве МЛ19 в количестве, определенном стандартом, практически не влияет на температуру ликвидуса и очень незначительно понижает температуру ликвидуса сплава (см. рис. 1, в). При этом цинк не образует самостоятельных равновесных фаз.

Рассчитанное в программе Thermo-Calc изменение массовой доли фаз в сплаве МЛ19 в зависимости от температуры представлено на рис. 2. Видно, что из-за переменной растворимости иттрия в твердом растворе (Mg) при повышении t количество фазы Mg_2Y снижается. Массовая доля остальных фазовых составляющих с изменением температуры меняется не так заметно.

Неравновесная кристаллизация сплава

Неравновесная кристаллизация была рассмотрена с использованием расчетов по модели Шейла–Гулливера в программе Thermo-Calc [24, 25]. Поскольку в соответствии с этой моделью диффузия в твердой фазе отсутствует, результаты расчета могут не соответствовать реальному процессу, од-

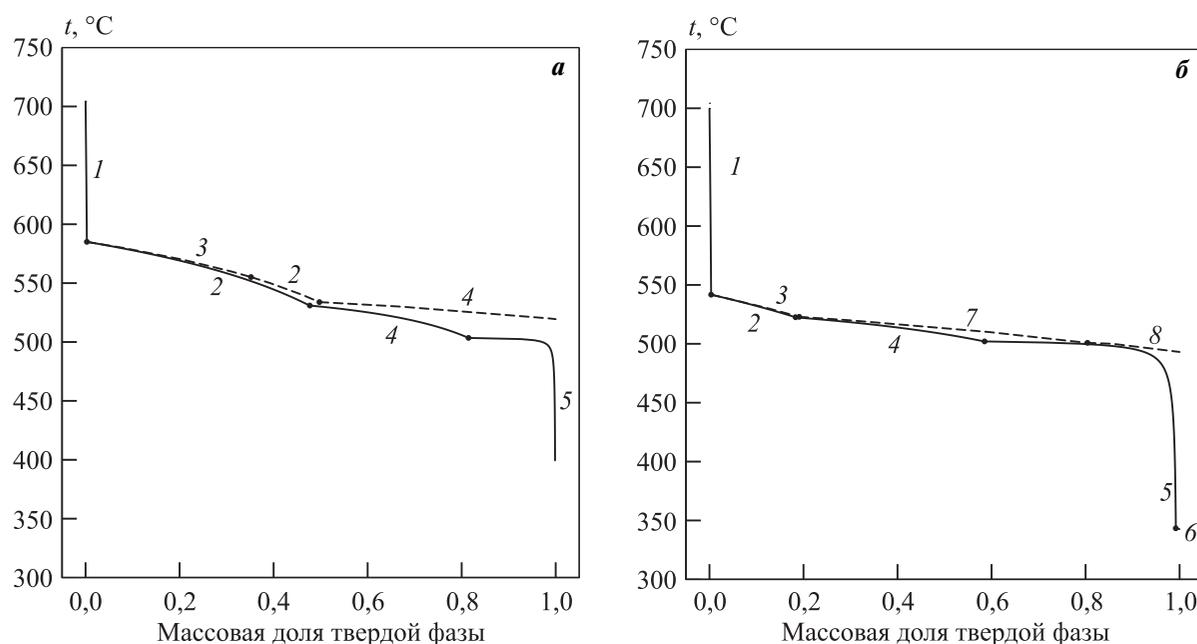


Рис. 3. Кривые кристаллизации сплавов Mg–0,6%Zr–0,1%Zn–1,5%Nd–1,4%Y (*а*) и Mg–0,6%Zr–0,6%Zn–2,3%Nd–2,2%Y (*б*)

Фазовые области при равновесной (штриховая линия) и неравновесной (сплошная) кристаллизациях:

1 – L + (Zr); 2 – L + (Mg); 3 – L + (Mg) + (Zr); 4 – L + (Mg) + Mg₄₁Nd₅; 5 – L + (Mg) + Mg₄₁Nd₅ + Mg₂Y; 6 – L + (Mg) + Mg₄₁Nd₅ + Mg₂Zn₃; 7 – L + (Zr) + (Mg) + Mg₄₁Nd₅; 8 – L + (Zr) + (Mg) + Mg₄₁Nd₅ + Mg₂Y

нако дадут представление о неравновесных фазах и температуре неравновесного солидуса, что важно для определения возможной температуры термообработки.

На рис. 3 представлена зависимость доли твердой фазы от температуры при равновесной и неравновесной кристаллизациях сплава МЛ19, содержащего легирующие компоненты Nd, Y, Zn по нижнему (Mg–0,6%Zr–0,1%Zn–1,5%Nd–1,4%Y) и верхнему (Mg–0,6%Zr–0,6%Zn–2,3%Nd–2,2%Y) пределам, определенным ГОСТ. Содержание Zr в обоих сплавах одинаково — 0,6 %, что является средним его значением согласно стандарту.

В обоих сплавах (рис. 3) как равновесная, так и неравновесная кристаллизации начинаются с выпадения первичных кристаллов циркония (Zr). Затем из жидкости выделяется твердый раствор на основе магния (Mg). По достижении температур 531 °C и 523 °C для сплавов с низким (рис. 3, *а*) и высоким (рис. 3, *б*) содержаниями легирующих компонентов соответственно наряду с (Mg) из жидкости начинает выпадать интерметаллическая фаза Mg₄₁Nd₅. Затем при $t \sim 500$ °C из жидкости начинают образовываться кристаллы фазы Mg₂Y. Для сплава с малыми добавками ЛЭ (см. рис. 3, *а*) эта стадия завершает кристаллизацию. Кристаллиза-

ция сплава с содержанием ЛЭ по нижнему пределу заканчивается при $t \sim 400$ °C, а для сплава с ЛЭ по верхнему пределу (рис. 3, *б*) — при 343 °C с выпадением незначительного количества неравновесной эвтектической фазы Mg₂Zn₃.

Таким образом, при полностью неравновесной кристаллизации температура солидуса примерно на 120–150 °C (при минимальном и максимальном содержаниях ЛЭ соответственно) ниже, чем в равновесных условиях. Это необходимо учитывать при термообработке сплавов в литом состоянии во избежание оплавления неравновесной эвтектики.

Микроструктура сплава

Микроструктура образцов сплавов Y1Nd2 и Y2Nd3 (табл. 2) в литом состоянии представлена на рис. 4. Видно, что она состоит из дендритов твердого раствора на основе магния (Mg), а также фаз белого цвета, располагающихся по границам и в центре дендритных ячеек.

В центре и по границам дендритных ячеек встречаются частицы циркония (Zr), чаще всего связанные с иттрием. Кроме того, фазы с цирконием обычно загрязнены железом, кремнием, марганцем и реже — другими примесями.

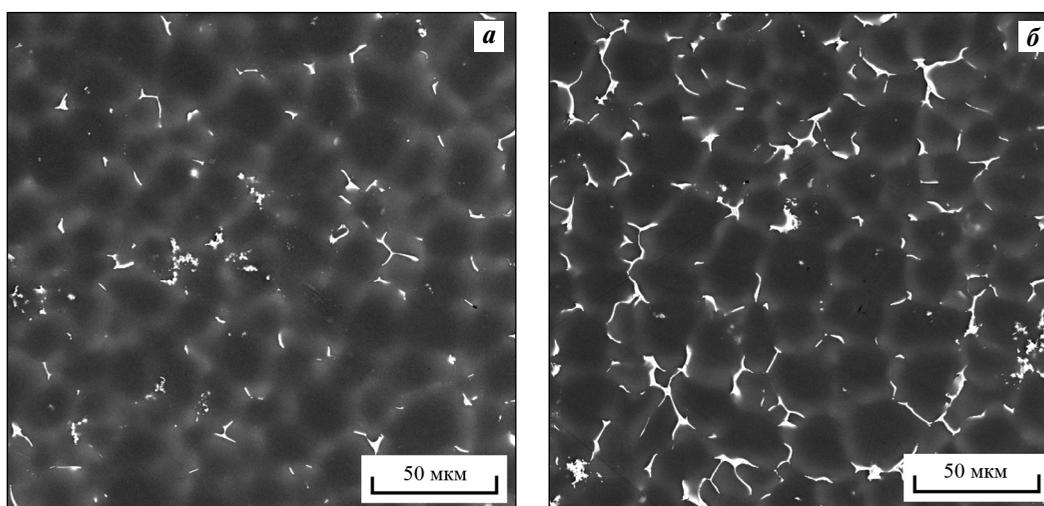


Рис. 4. Микроструктура сплавов Y1Nd2 (а) и Y2Nd3 (б) в литом состоянии (СЭМ)

По результатам микрорентгеноспектрального анализа светлая фаза, расположенная по границам дендритных ячеек в сплаве Y1Nd2, имеет сред-

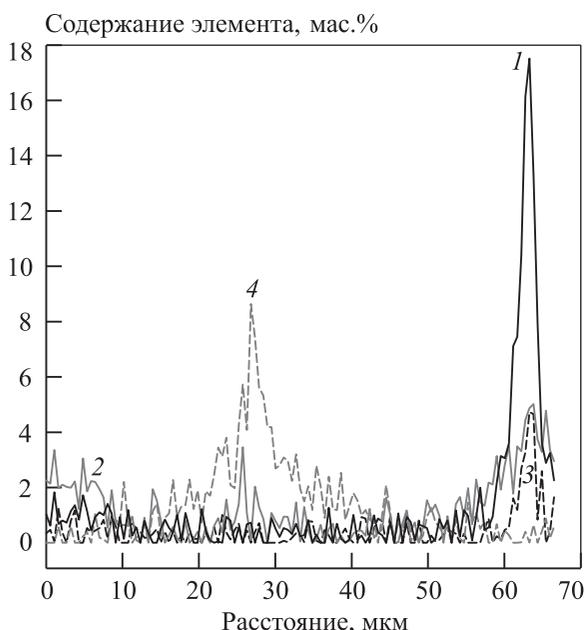
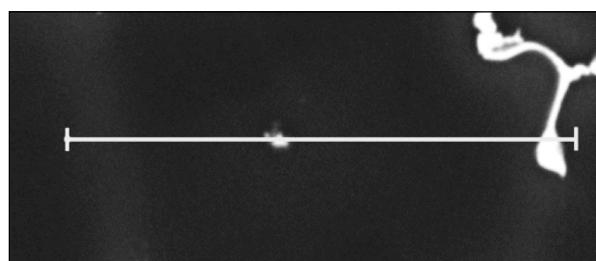


Рис. 5. Распределение легирующих компонентов по сечению дендритной ячейки твердого раствора на основе магния (Mg)

1 – Nd, 2 – Y, 3 – Zn и 4 – Zr

ний состав, ат. %: Mg—4,9%Nd—0,9%Zn—1,0%Y, а в образце Y2Nd3 — Mg—4,0%Nd—2,4%Zn—1,7%Y. То есть светлая фаза по границам дендритных ячеек представляет собой эвтектическую смесь из нескольких интерметаллических соединений, содержащую Mg, Nd, Y и Zn. В соответствии с расчетами неравновесной кристаллизации в программе Thermo-Calc помимо фазы $Mg_{41}Nd_5$ возможно присутствие соединений Mg_2Y и Mg_2Zn_3 . В литературе [26, 27] фазы в сплавах типа WE43 идентифицируются как $Mg_{24}Y_5$ и $Mg_{14}Nd_2Y$, и их присутствие также возможно в сплаве МЛ19.

Распределение легирующих компонентов по сечению дендритной ячейки (Mg) представлено на рис. 5. Видно, что в центре дендритной ячейки имеется включение, содержащее Zr и Y, на ее границе (светлая область слева) наблюдаются повышенные концентрации Y и Nd, а справа, в фазе эвтектического происхождения, помимо Nd и Y присутствует Zn.

Выбор режима термообработки

В качестве режима термообработки (ТО) для сплавов системы Mg—Zn—Zr—PЗМ традиционно используют искусственное старение после предварительной закалки при повышенной температуре (табл. 3). Предварительную закалку с последующим старением или без такового обычно проводят для максимального растворения легирующих компонентов в магниевом твердом растворе (Mg), чтобы достичь его максимального упрочнения за счет большего количества выделившихся при искусственном старении частиц упрочняющей фазы. Термическая обработка по режиму Т6 (табл. 3)

Таблица 3
Экспериментальные режимы термообработки для сплава МЛ19

ТО	Рекомендован для сплава	Режим нагрева под закалку	Среда для закалки	Режим старения	Среда для охлаждения	Источник
ТО1	МЛ19	430 °С, 2 ч + 535 °С, 4 ч	Вода	205 °С, 12 ч	Воздух	[3]
ТО2	МЛ19	400 °С, 2 ч + 500 °С, 8 ч	Вода	200 °С, 16 ч	Воздух	Наст. работа
ТО3	WE 43	525 °С, 8 ч	Вода	250 °С, 16 ч	Воздух	[13]
ТО4	МЛ19	535 °С, 8 ч	Вода	205 °С, 16 ч	Воздух	ОСТ 1 90121-90

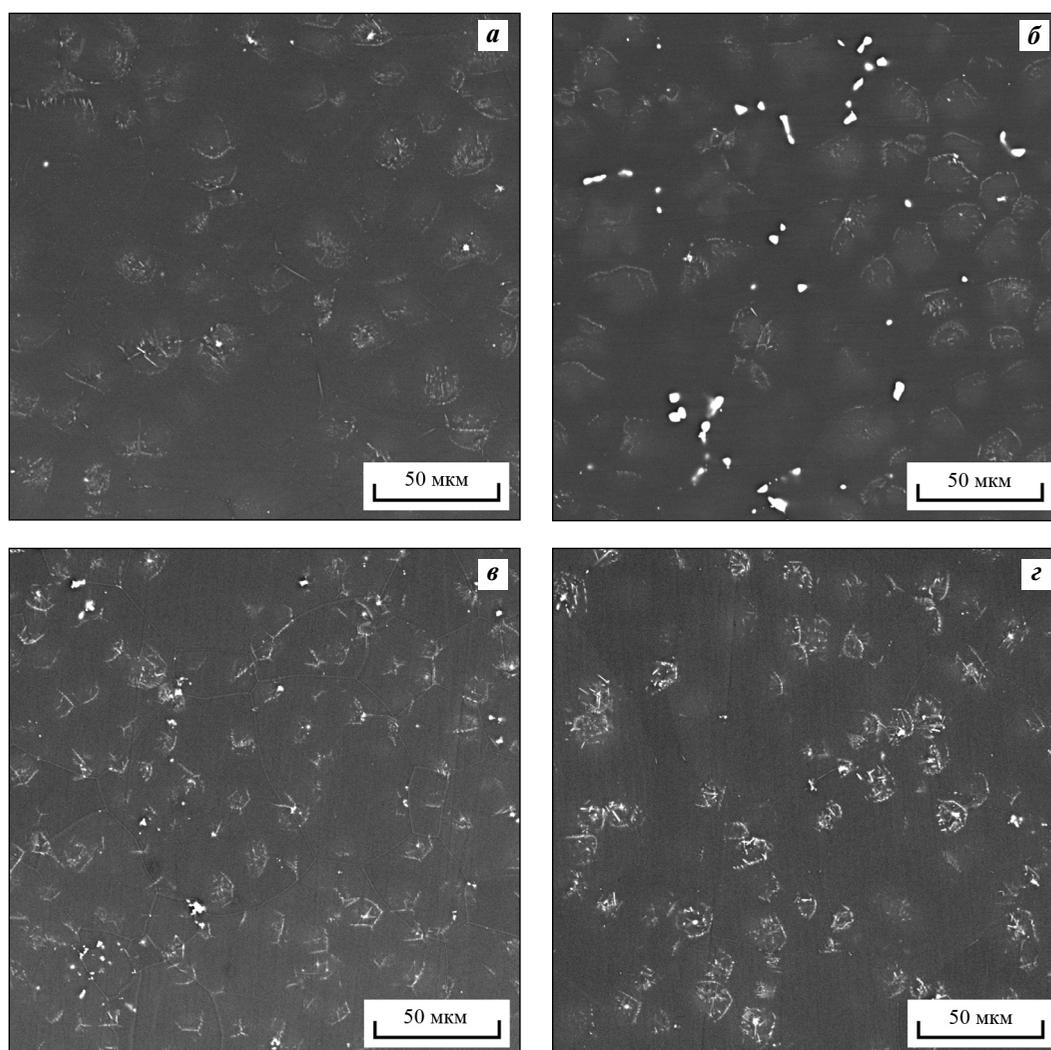


Рис. 6. Микроструктура сплава Y2Nd2 (состав см. в табл. 2) в термообработанном состоянии (табл. 3)
а – ТО1, *б* – ТО2, *в* – ТО3, *г* – ТО4

увеличивает механические свойства литого сплава в основном за счет распада пересыщенного твердого раствора цинка, РЗМ и циркония в магнии, формирующегося в результате высокотемпературной выдержки отливки с последующим быстрым охлаждением.

Исходя из рассмотренных особенностей равновесной и неравновесной кристаллизаций сплава МЛ19, было исследовано несколько режимов ТО с целью оценки их влияния на структуру и свойства сплава (табл. 3). Авторами предложен альтернативный режим термической обработки сплава,

направленный на постепенное растворение неравновесных фаз, который заключается в двухступенчатом нагреве сплава под закалку и старении (см. табл. 3, режим ТО2). Режимы ТО1, ТО3 и ТО4 рекомендуются в литературе для термической обработки сплавов МЛ19 и WE43. Поскольку их фазовые составы и температуры солидуса схожи, использование режимов ТО, рекомендованных для WE43, возможно и для МЛ19.

Микроструктуры сплавов после обработки по режимам ТО1—ТО4 (табл. 3) представлены на рис. 6. Видно, что все образцы после ТО имеют схожую структуру. Она состоит из зерен твердого раствора на основе магния (Mg), внутри которых присутствуют частицы богатой цирконием фазы (Zr), а вокруг нее как инициирующего центра сформировались области выделившихся из твердого раствора фаз игольчатой формы. Исключение составляет образец, обработанный по режиму ТО2 (см. рис. 6, б), в котором наблюдаются не до конца растворившиеся области интерметаллидов по границам зерен, что является следствием более низкой (500 °С против 525—535 °С) температуры термической обработки сплава под закалку. Кроме того, заметно, что в сплавах, состаренных при $t = 200 \div 205$ °С (рис. 6, а, б, з), границы зерен выражены не так четко, как в образце, состаренном при 250 °С (рис. 6, в).

Полученные экспериментальные результаты показывают, что график изменения массовой доли фаз в сплавах Mg—0,1%Zn—0,6%Zr—1,6%Nd—1,4%Y (кр. 1—4 на рис. 2) и Mg—0,6%Zn—0,6%Zr—2,3%Nd—2,2%Y (кр. 1'—5' на рис. 2) в зависимости от температуры и данные по температуре фазовых превращений (см. рис. 1) не совсем верны. По результатам расчетов при температуре термообработки 535 °С в сплаве МЛ19 должно наблюдаться оплавление зерен, что экспериментально не обнаружено.

Механические свойства сплава

Оптимальное время старения определяли на образцах Y1Nd2 и Y2Nd3 из сплава МЛ19, подвергнутых изотермической выдержке с последующей закалкой в воде. Выдержку проводили при температуре 400 °С в течение 2 ч (для растворения неравновесных фаз) и при 500 °С в течение 8 ч. После закалки сплавы Y1Nd2 и Y2Nd3 подвергали старению при 200 °С с замером их твердости через равные промежутки времени. Результаты определения *НВ* представлены на рис. 7. Видно, что

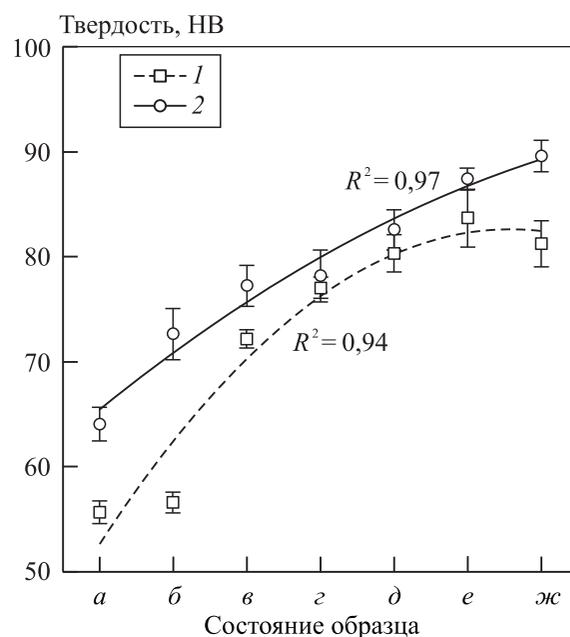


Рис. 7. Изменение твердости сплавов Y1Nd2 (1) и Y2Nd3 (2) в процессе термообработки

а — литое состояние; б — выдержка 400 °С, 2 ч + 500 °С, 8 ч с последующей закалкой в воде;

в, з, д, е, ж — старение в течение 4, 8, 12, 16 и 20 ч соответственно

максимальной твердости сплавы достигают при продолжительности старения 16—20 ч, которую и использовали при термообработке сплава по режиму ТО2 (см. табл. 3).

Твердость образцов, термообработанных по режимам ТО1, ТО2 и ТО3, представлена на рис. 8. Испытания для сплава после ТО4 не проводили, так как этот режим сходен с ТО1 и, скорее всего, образцы будут иметь похожие значения *НВ* после термической обработки. Видно, что максимальную твердость сплава Y1Nd2 можно наблюдать при использовании режима ТО2, а минимальную — после ТО3. Для сплава Y2Nd3 с повышенным содержанием легирующих компонентов твердость, полученная при термообработке по режиму ТО1, наибольшая. Отметим, что твердость сплава Y2Nd3 при ТО по всем режимам выше, чем у Y1Nd2. Низкая величина *НВ* образцов, обработанных по режиму ТО3, указывает на слишком высокую температуру старения. Эти данные совпадают с результатами, полученными другими авторами [18, 19], и объясняются превращением метастабильных фаз, выделяющихся при старении сплава, в стабильные.

Испытания на разрыв образцов сплава Y2Nd2 после ТО по различным режимам (рис. 9) показали, что наибольшая прочность была достигнута

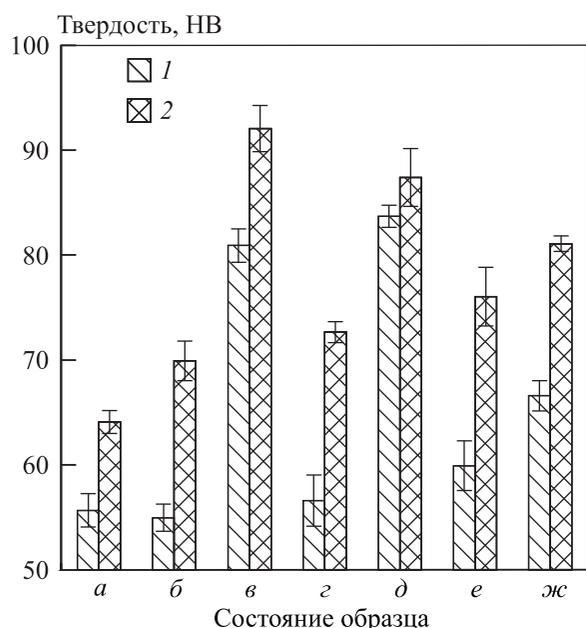


Рис. 8. Изменение твердости сплавов Y1Nd2 (1) и Y2Nd3 (2) в процессе термообработки
 а — литое состояние; б, г, е — закалка по режимам ТО1, ТО2 и ТО3;
 в, д, ж — старение по режимам ТО1, ТО2 и ТО3 (см. табл. 3)

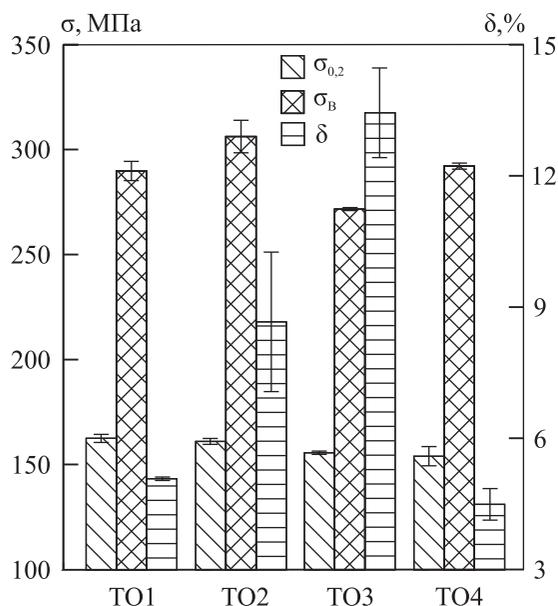


Рис. 9. Результаты механических испытаний на разрыв сплава Y2Nd2, термообработанного по различным режимам (см. табл. 3)

при использовании ТО2 (см. табл. 3). Применение для сплава МЛ19 режима ТО3, рекомендуемого для WE43, WE54, ведет к снижению прочности материала и увеличению его относительного удлинения при комнатной температуре. Обработка по ре-

жимам ТО1 и ТО4 показала примерно одинаковый результат при несколько большем относительном удлинении, достигаемом при использовании режима ТО1.

Таким образом, увеличение температуры старения сплава до 250 °С уменьшает его прочность при комнатной температуре, но увеличивает относительное удлинение, что подтверждает выводы, сделанные для сплава WE43 в работах [18, 19]. Даже в случае, когда за счет уменьшения температуры отжига сплава до 500 °С не происходит полного растворения интерметаллической фазы, возможно достичь высоких показателей прочности и пластичности.

Выводы

1. Повышение содержания циркония в сплаве МЛ19 более 0,8—0,9% требует увеличения температуры плавки выше 800 °С, что нежелательно с технологической точки зрения при плавке сплава в стальном тигле, а следовательно, в промышленных условиях нецелесообразно.

2. Температура неравновесного солидуса сплава МЛ19 примерно на 120—150 °С (при минимальном и максимальном содержаниях легирующих компонентов соответственно) ниже, чем в равновесных условиях. Это необходимо учитывать при термообработке сплава во избежание оплавления неравновесной эвтектики. Было установлено, что выдержка сплава при температуре 400 °С в течение 2 ч полностью исключает опасность оплавления.

3. Наилучшие механические свойства сплава МЛ19 при комнатной температуре были достигнуты при использовании термической обработки, заключавшейся в двухступенчатом нагреве (400 °С, 2 ч + 500 °С, 8 ч) и закалке в воде с последующим старением при температуре 200 °С в течение 16 ч. При этом достигались: прочность 306±8 МПа, относительное удлинение 8,7±1,6 % и предел текучести 161±1 МПа. Однако применение этого режима может привести к образованию в структуре сплава после ТО остаточных интерметаллических фаз.

4. Использование для сплава МЛ19 повышенной температуры старения (250 °С) приводит к снижению прочности сплава до 272±1 МПа при увеличении относительного удлинения до 13±1 %.

Статья подготовлена по материалам работы, выполняемой в рамках Постановления Правительства Российской Федерации № 218 от 09.04.2010 г. (госконтракт № 03.G25.31.0274).

Литература/References

1. Friedrich H.E., Mordike B.L. Magnesium technology: metallurgy, design data, applications. New York: Springer, 2006.
2. Mordike B.L., Ebert T. Magnesium: properties—applications—potential. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2001. Vol. 302. No. 1. P. 37—45.
3. Rokhlin L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals: structure and properties. London: Taylor & Francis, 2003.
4. Antion C., Donnadieu P., Deschamps A., Tassin C., Pisch A. Hardening precipitation in a Mg—4Y—3RE alloy. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. No. 18. P. 5335—5348.
5. Polmear I.J. Magnesium alloys and applications. *Mater. Sci. Technol.* 1994. Vol. 10. No. 1. P. 1—16.
6. Penghuai F., Liming P., Haiyan J., Jianwei C., Chunquan Z. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg—3Nd—0.2Zn—0.4Zr (wt.%) alloy. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2008. Vol. 486. No. 1-2. P. 183—192.
7. Nie J. F., Muddle B. C. Characterisation of strengthening precipitate phases in a Mg—Y—Nd alloy. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1691—1703.
8. Zhao H.D., Qin G.W., Ren Y.P., Pei W.L., Chen D., Guo Y. The maximum solubility of Y in α -Mg and composition ranges of Mg₂₄Y_{5-x} and Mg₂Y_{1-x} intermetallic phases in Mg—Y binary system. *J. Alloys and Compnd.* 2011. Vol. 509. No. 3. P. 627—631.
9. Chia T.L., Easton M.A., Zhu S.M., Gibson M.A., Birbilis N., Nie J.F. The effect of alloy composition on the microstructure and tensile properties of binary Mg-rare earth alloys. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17. No. 7. P. 481—490.
10. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tarytina I.E., Timofeev V.N., Balakhchi E.E. Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg—Nd—Y system. *J. Alloys and Compnd.* 2004. Vol. 367. No. 1-2. P. 17—19.
11. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Фролов А.В., Уридия З.П. Влияние легирования РЗМ на жаропрочность литейных магниевых сплавов. *Металлургия машиностроения*. 2014. No. 5. С. 34—38; Mukhina I.Yu., Dyuonova V.A., Frolov A.V., Uridiya Z.P. Vliyanie legirovaniya RZM na zharoprochnost' liteinykh magnievykh splavov [Effect of RE alloying on the high-temperature strength of casting magnesium alloys]. *Metallurgiya mashinostroyeniya*. 2014. No. 5. С. 34—38.
12. Vinotha D., Raghukandan K., Pillai U.T.S., Pai B.C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys—An overview. *Trans. Indian Inst. of Metals*. 2009. Vol. 62. P. 521—532.
13. Changjiang S., Qingyou H., Qijie Z. Review of grain refinement methods for as-cast microstructure of magnesium alloy. *China Foundry*. 2009. Vol. 6. P. 93—103.
14. Polmear I.J. Light Alloys, fourth ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005.
15. Chandler H. (Ed.) Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys. Ohio: ASM International, 1996.
16. Nie J.F., Muddle B.C. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 °C. *Scripta Mater.* 1999. Vol. 40. No. 10, P. 1089—1094.
17. Nie J.F. Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. No. 8. P. 1009—1015.
18. Mengucci P., Barucca G., Riontino G., Lussana D., Masazza M., Ferragut R., Hassan Aly E. Structure evolution of a WE43 Mg alloy submitted to different thermal treatments. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2008. Vol. 479. No. 1-2. P. 37—44.
19. Kumar N., Choudhuri D., Banerjee R., Mishra R.S. Strength and ductility optimization of Mg—Y—Nd—Zr alloy by microstructural design. *Int. J. Plasticity*. 2015. Vol. 68. P. 77—97.
20. Feng H., Liu H., Cao H., Yang Y., Xu Y., Guan J. Effect of precipitates on mechanical and damping properties of Mg—Zn—Y—Nd alloys. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2015. Vol. 639. P. 1—7.
21. Suzuki M., Kimura T., Koike J., Maruyama K. Effects of zinc on creep strength and deformation substructures in Mg—Y alloy. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2004. Vol. 387-389. P. 706—709.
22. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F., Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002. Vol. 26. P. 273—312.
23. Thermo-Calc Software TTMG3 Magnesium alloys database version 3 (accessed 1 June 2017).
24. Gulliver G.H. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys. *J. Inst. of Metals*. 1913. Vol. 9. P. 120—157.
25. Scheil E. Bemerkungen zur Schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1942. Bd. 34. S. 70—72.
26. Zhang H., Fan J., Zhang L. Wu G., Liu W., Cui W., Feng S. Effect of heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture behaviors of sand-cast Mg—4Y—3Nd—1Gd—0.2Zn—0.5Zr alloy. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2016. Vol. 677. P. 411—420.
27. Rzychoń T., Kietbus A. Microstructure of WE43 casting magnesium alloys. *J. Achievements Mater. Manufactur. Eng.* 2007. Vol. 21. P. 31—34.

СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Nb–Si

© 2017 г. В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, Н.В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Московская обл., г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 09.06.17 г., доработана 18.09.17 г., подписана в печать 26.09.17 г.

Композиционные материалы (КМ) на основе ниобия с функциональными и легирующими добавками (Si, Hf, Ti, Al и др.) имеют перспективу промышленного освоения в авиационном двигателестроении. Ранее авторами было показано, что такие КМ можно синтезировать в автоволновом режиме (режиме горения), используя высокоэкзотермические смеси Nb₂O₅ с Al, Si, Hf и Ti. Было обнаружено, что в волне горения гафний активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в КМ. Настоящая работа направлена на изучение возможности синтеза методами центробежной СВС-металлургии композиционных материалов на основе Nb с высоким содержанием Hf. В экспериментальных исследованиях, проведенных на центробежной установке под воздействием перегрузки 40 g, было показано, что замена активного Hf на менее активные его соединения Hf–Al или Hf–Ti–Si–Al в составе смесей Nb₂O₅/Al позволяет перевести горение смеси из взрывоподобного режима в режим стационарного горения. С увеличением размера гранул Hf–Al от 0–40 до 160–300 мкм в смеси содержание Hf в КМ возрастает от 1,3 до 3,8 мас.%. Введение в исходную шихту гранул Hf–Ti–Si–Al с размером частиц от 1 до 3 позволяет получать литые КМ на основе силицидов ниобия с содержанием Hf до 8,1 мас.%. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определены интегральный состав и распределение базовых и примесных элементов в структурных составляющих литых КМ, а также их фазовый состав. Композиционные материалы с максимальным содержанием Hf (8,1 мас.%) содержат 3 структурных составляющих: (1) – основу, которая включает Nb, Si, Ti; (2) – межзеренные границы, содержащие Nb, Ti и Al; (3) – включения на основе оксида гафния. На рентгенограмме КМ выявлены 3 фазы: твердые растворы на основе Nb и Nb₃Si₃, а также небольшое количество Nb₃Si.

Ключевые слова: автоволновой синтез, СВС-металлургия, химическое превращение, композиционный материал, силицид ниобия.

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, профессор, зав. лабораторией № 5 «Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы», гл. науч. сотрудник ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8).
E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Андреев Д.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории.
E-mail: ade@ism.ac.ru, demon_andreev@mail.ru.

Санин В.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр., зам. директора ИСМАН. E-mail: svn@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории № 8 «Физическое материаловедение» ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Для цитирования: Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Сачкова Н.В. СВС-металлургия композиционных материалов на основе Nb–Si // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 31–39.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-31-39.

Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V.

SHS metallurgy of Nb–Si composites

Niobium-based composites doped with functional and alloying additives (Si, Hf, Ti, Al, etc.) have prospects for industrial applications such as aircraft engine building. Previously the authors demonstrated that such composites can be synthesized in autowave mode (combustion mode) using highly exothermic Nb₂O₅ mixtures with Al, Si, Hf and Ti. It was shown that hafnium actively participates in Nb₂O₅ reduction, and this makes it difficult to introduce it into the composite. This paper focuses on the possibility to synthesize Nb composites doped with a high amount of Hf using centrifugal SHS metallurgy. Experiments on a centrifugal unit under 40 g force demonstrated that reactive Hf replaced by its less reactive compounds Hf–Al or Hf–Ti–Si–Al in Nb₂O₅/Al mixtures enabled combustion in a steady frontal mode rather than in an explosive one. With the increasing size of Hf–Al granules (from 0–40 to 160–300 μm), the Hf content of resultant composites was found to grow from 1,3 to 3,8 wt.%. In case of Hf–Ti–Si–Al granules 1–3 mm in size introduced to the charge, the Hf content of synthesized composites based on niobium silicides attained a value of up to 8,1 wt.%. Electron microscopy and X-ray diffraction analysis were used to determine the integral composition and distribution of basic and doping elements in the structural components of synthesized composites as well as their phase composition. Composites with a maximum content of Hf (8,1 wt.%) contain three structural constituents: (1) a metal Nb–Si–Ti matrix; (2) intergrain boundaries containing Nb,

Ti, and Al; and (3) hafnia-based inclusions. The XRD pattern showed the presence of three phases in the composite: Nb and Nb₃Si₃ solid solutions as well as minor amounts of Nb₃Si.

Keywords: autowave synthesis, SHS metallurgy, chemical transformation, composite, niobium silicide.

Yukhvid V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of Laboratory № 5 «SHS melts and cast materials», Head researcher of ISMAN (142432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Andreev D.E. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher of Laboratory № 5, ISMAN. E-mail: ade@ism.ac.ru.

Sanin V.N. – Dr. Sci. (Tech.), Deputy Director of ISMAN. E-mail: svn@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Researcher of Laboratory № 8 «Materials science», ISMAN. E-mail: sem@ism.ac.ru.

Citation: Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V. SVS-metallurgiya kompozitsionnykh materialov na osnove Nb–Si. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 31–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-31-39.

Введение

Основными методами получения композиционных материалов (КМ) на основе Nb для авиационного двигателестроения [1–8] являются сплавление или спекание компонентов материала в вакуумных высокотемпературных печах [9–18]. Для получения таких КМ может быть использована центробежная СВС-металлургия [19, 20]. Базовой частью исходной смеси для синтеза в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционного материала на основе Nb является смесь Nb₂O₅/Al. Высокая температура горения (2700–3000 К) позволяет вводить в базовый состав значительное количество функциональных и легирующих элементов и получать литые КМ состава Nb–Si–Hf–Ti–Al. Однако высокая температура горения приводит к интенсивному газообразованию и разбросу расплава при атмосферном давлении. Центробежное воздействие позволяет подавить разброс, поэтому СВС-металлургию осуществляют в центробежных установках.

В экспериментальных исследованиях было показано, что гафний активно участвует в восстановлении Nb₂O₅, что усложняет его введение в сплав [19]. Настоящая работа направлена на изучение возможности синтеза методами центробежной СВС-металлургии композиционных материалов на основе Nb с высоким содержанием Hf. Следует отметить, что центробежное воздействие на стадии горения обеспечивает интенсификацию конвективного движения расплава, которое приводит к увеличению полноты химического превращения в волне горения и образованию однородного по составу и структуре литого КМ.

Методики проведения экспериментов и анализа продуктов синтеза

Для синтеза литых КМ с заданным составом на основе ниобия с легирующими элементами (Si,

Hf, Ti и Al) использовали смеси порошков Nb₂O₅, Al, Si, Hf и Ti, а также смеси, в которые Hf вводили в виде гранул. Гранулы с заданным составом получали методами СВС-металлургии. Для приготовления базовой смеси использовали барабанный смеситель. Порошки смешивали в барабанах объемом от 1 до 5 л в течение 15–20 мин в присутствии смешивающих тел (алундовых или стальных шаров). В подготовленную базовую смесь добавляли гранулы различного фракционного состава и проводили смешивание вручную в контейнере объемом 1 л в течение 2–3 мин. Гомогенность распределения гранул в базовой смеси не влияет на целевой продукт (КМ) ввиду проведения экспериментов под действием поля центробежных сил. Характеристики порошков и гранул реагентов представлены в табл. 1. Заданный состав композита (КМ-Ц) и расчетные составы смесей приведены в табл. 2. Во всех образцах соотноше-

Таблица 1
Характеристики реагентов

Реагент	Марка, состав, мас. %	Дисперсность, мкм
Nb ₂ O ₅	ТС	≤50
Al	АСД-1	≤50
Si	КР-0	≤60
Ti	ПТС	≤45
Hf	ГФМ-1	≤180
G ₁	HfAl ₃	0–40
		100–160 160–300
G ₂	Hf – 46,9 Si – 13,4 Ti – 38,2 Al – 1,5	(1÷3)·10 ³

Таблица 2
Целевой состав КМ-Ц и расчетные смеси для его получения

Образец	Содержание, мас.%							
	Nb	Si	Hf	Ti	Al	Nb ₂ O ₅	G ₁	G ₂
КМ-Ц	57,4	5,8	19,8	16,3	0,7	—	—	—
Смесь 1	—	3,9	—	10,2	13,1	54,6	18,2	—
Смесь 2	—	—	—	—	19,6	52,9	—	27,5

ние базовых элементов (Nb, Si, Hf, Ti и Al) было одинаково.

Для проведения экспериментов использовали метод центробежной СВС-металлургии. Эксперименты проводили на радиальной центробежной установке под воздействием перегрузки до $a = 40 g$. Смесь ($m = 100$ г) засыпали в графитовые формы и осуществляли уплотнение шихты на вибростоле. Формы со смесью помещали на ротор центрифуги и устанавливали заданную частоту вращения. Для управления режимами работы центрифуги и воспламенения смеси использовали дистанционное управление. Воспламенение смеси производили с помощью вольфрамовой спирали, погруженной в экзотермическую смесь, посредством омического нагрева автотрансформатором. После завершения горения и последующего охлаждения вращение центрифуги прекращали. Затем продукты горения извлекали из формы, отделяли слиток КМ от шлакового слоя и выполняли анализ химического и фазового составов, макро- и микроструктуры продуктов синтеза.

В экспериментах регистрировали относительную потерю массы смеси при горении (η_1) и относительную массу КМ (η_2):

$$\eta_1 = (\Delta m/m_1) \cdot 100 \%,$$

$$\eta_2 = (m/m_1) \cdot 100 \%,$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$ — потеря массы смеси при горении, m_1 — исходная масса смеси, m_2 — масса продуктов горения.

Исследование микроструктуры и химического состава структурных составляющих продуктов синтеза осуществляли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Горение базовой смеси Nb₂O₅/Al с порошками легирующих элементов и гранулами протекает по-разному:

— смесь 1, состоящая из порошков Nb₂O₅, Al, Hf (ГФМ-1), Si и Ti, горит во взрывоподобном режиме с полным выбросом смеси из реакционной формы; при замене Hf (ГФМ-1) на гранулы Hf ($d = 1-3$ мм) горение протекает без разброса смеси;

— горение смеси 2 с гранулами HfAl₃ протекает в стационарном режиме со скоростью 0,8–1,5 см/с и небольшими потерями массы;

— горение смеси 3 с гранулами Hf—Si—Ti—Al протекает аналогично смеси 2.

В проведенных экспериментах продукты горения смесей 2 и 3 имели вид двухслойных литых образцов, у которых внизу был более «тяжелый» КМ, а сверху — более легкий оксидный (шлаковый) слой. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследовали влияние размера гранул HfAl₃ и их замены на гранулы Hf—Si—Ti—Al в смесях на интегральный состав и распределение базовых и примесных элементов в структурных составляющих литых КМ, а также на их фазовый состав. Интегральный состав КМ определяли на шлифах на площади 1 мм².

Установлено, что с увеличением размера гранул HfAl₃ содержание Hf в КМ возрастает, Nb и Ti убы-

Таблица 3
Влияние размеров гранул HfAl₃ в смеси 1 на интегральный химический состав КМ

d, мкм	Содержание, мас.%					
	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
0–40	71,9	6,9	1,3	9,5	6,7	3,7
100–160	69,6	7,1	2,8	9,8	7,2	3,5
160–300	69,1	7,0	3,8	9,1	7,3	3,7

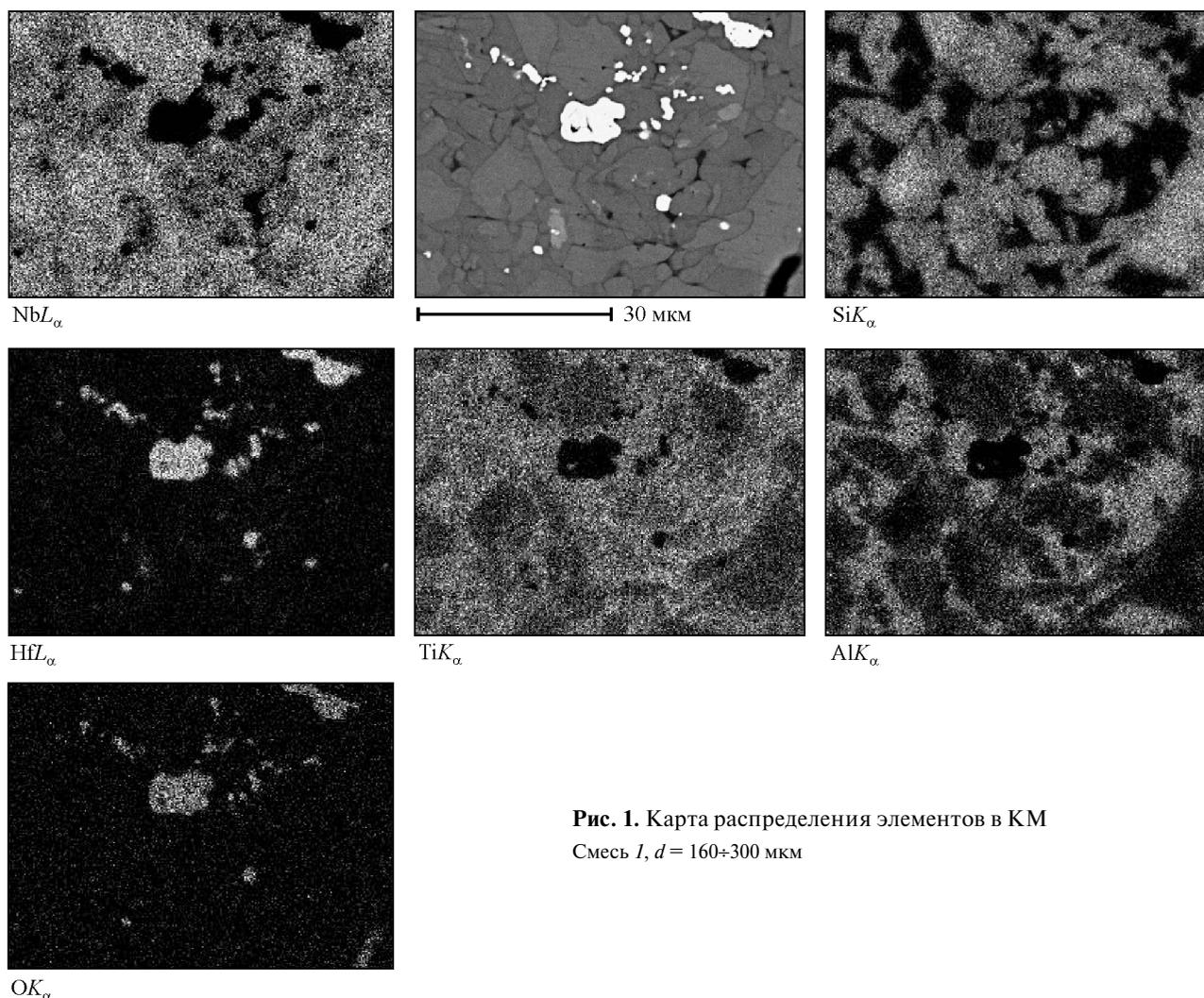


Рис. 1. Карта распределения элементов в КМ
Смесь 1, $d = 160\div 300$ мкм

вает, а Si, Ti и Al в КМ изменяется незначительно (см. табл. 3). Также отмечено наличие примесного кислорода. Из сопоставления заданного (см. табл. 2) и интегрального (табл. 3) составов следует, что они заметно отличаются: экспериментальные образцы содержат избыток Nb, Si, Al и дефицит Hf и Ti.

На микроструктуре КМ (рис. 1) с максимальным содержанием Hf (3,8 мас.%) можно выделить 3 структурных составляющих:

- основу, включающую Nb, Si, Ti;
- межзеренные границы, содержащие Nb, Ti и Al;
- включения на основе оксида гафния.

На рентгенограмме КМ (рис. 2) выявлены 3 фазы: Nb (основа), Nb_5Si_3 и небольшое количество Nb_3Si . Других фаз на базе Hf, Ti и Al не обнаружено, несмотря на то, что они присутствуют в заметных количествах в химическом составе (см. табл. 3). Это позволяет предположить, что Hf, Ti и

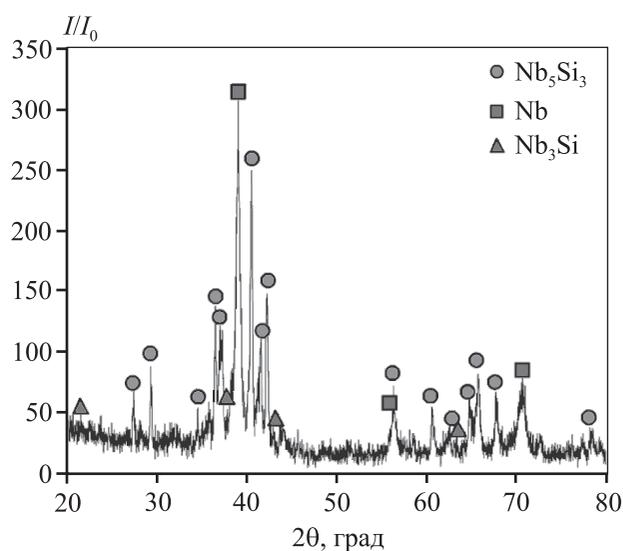


Рис. 2. Рентгенограмма КМ
Смесь 1, $d = 160\div 300$ мкм

Al растворяются в установленных фазах и внедряются в их решетки.

Микроанализ структурных составляющих (рис. 3 и табл. 4) позволил детализировать локализацию Hf в КМ. Он входит в состав основы (зоны 3–10) и отдельных оксидных включений (зоны

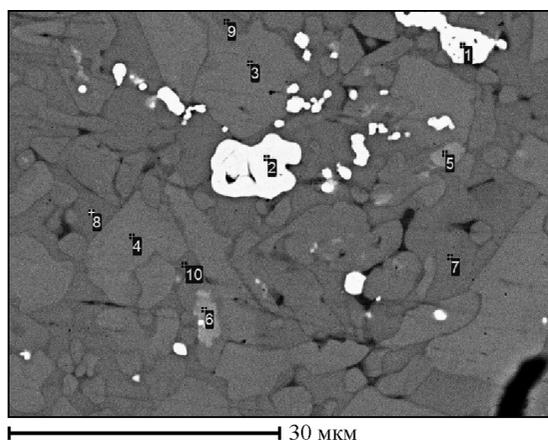


Рис. 3. Микроструктура КМ

Смесь 1, $d = 160 \div 300$ мкм

Таблица 4

Состав структурных составляющих в смеси 1 ($d = 160 \div 300$ мкм)

№ поз. на рис. 3	Содержание, мас.%					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	19,2	1,1	–	0,5	1,7	77,6
2	20,0	1,4	–	0,9	1,7	73,8
3	2,5	6,1	9,1	6,6	73,4	2,3
4	2,4	4,3	11,0	6,0	74,8	1,6
5	2,3	3,4	12,1	7,2	64,9	10,1
6	2,2	5,1	10,0	5,9	63,4	13,3
7	2,5	12,7	0,7	11,4	72,2	0,4
8	3,0	11,7	1,6	11,9	70,6	1,2
9	2,6	11,9	1,30	11,3	71,6	1,4
10	2,9	12,2	1,4	11,9	71,4	0,2

Таблица 5

Влияние замены гранул G_1 на G_2 в смеси на интегральный химический состав КМ

№ смеси	Содержание гранул, мас.%		Содержание, мас.%					
	G_1	G_2^*	Nb	Si	Hf	Ti	Al	O
1	18,2	–	69,1	7,0	3,8	9,1	7,3	3,7
2*	–	27,5	61,4	7,7	8,1	15,0	4,6	3,2

*В смесь 2 (см. табл. 2) дополнительно вводили 20 мас.% энергетической добавки CaO_2/Al .

1–2). Из табл. 4 следует, что основа и границы содержат одинаковые наборы элементов, но соотношение их различно.

В последующих экспериментах в состав исходной смеси 2 вводили 20 мас.% энергетической добавки (CaO_2/Al) для увеличения выхода КМ в слиток. Использование гранул из Hf–Si–Ti–Al для получения КМ позволяет повысить содержание Hf в сплаве до 8,1 мас.% (табл. 5, смесь 2).

Так же, как при синтезе КМ из смеси 1, на микроструктуре с максимальным содержанием Hf (8,1 мас.%) можно выделить 3 основных структурных составляющих (рис. 4):

- основу, которая включает Nb, Si, Ti;
- межзеренные границы, состоящие преимущественно из Nb, Ti и Al;
- включения на основе оксида гафния.

На рентгенограмме КМ (рис. 5) центральный пик, соответствующий твердому раствору на основе Nb, аналогичен полученному с использованием гранул G_1 (см. рис. 2).

Микроанализ структурных составляющих (рис. 6 и табл. 6) позволил детализировать локализацию Hf в сплаве. Он входит в состав КМ (зоны 2–7) и отдельных оксидных включений (зона 1).

Из сопоставления расчетного (КМ-Ц) и экспериментальных составов (табл. 5) следует, что в синтезированном КМ имеются дефицит Hf и Ti и избыток Al. Для определения причин потери этих элементов из целевого продукта синтеза был детально проанализирован шлаковый (верхний) слой. Из анализа интегрального химического состава (табл. 7) следует, что в состав шлака входят в основном Al и O, а также Ca (смесь 3) и значительное количество Hf.

Дополнительные исследования показали, что микроструктура шлакового слоя двухфазная (рис. 7). Одна из фаз (при большем увеличении она имеет темный цвет на шлифе) содержит главным образом Al и O, а другая (светлая) — значительное количество гафния (рис. 8 и 9). Локальный

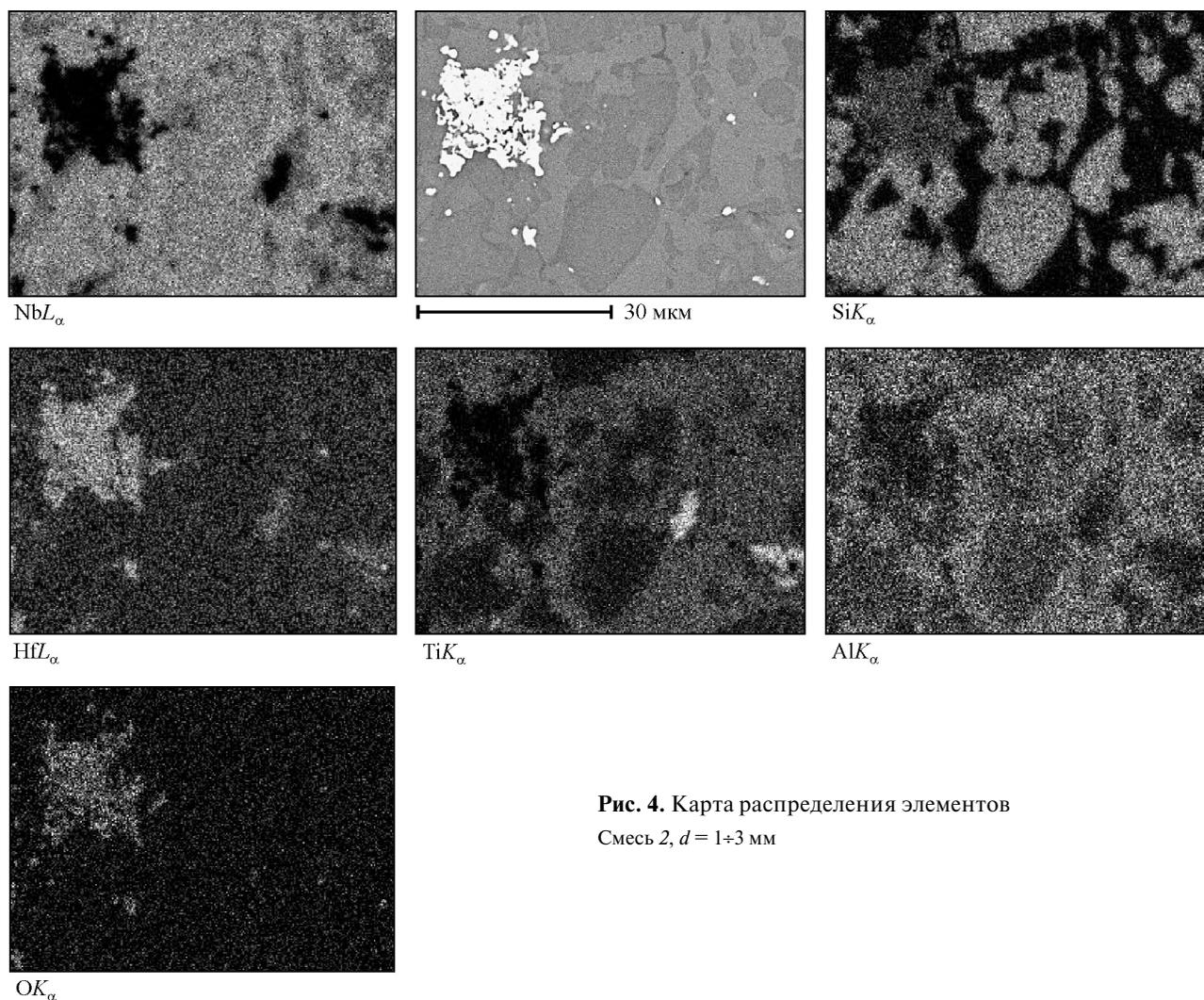


Рис. 4. Карта распределения элементов
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

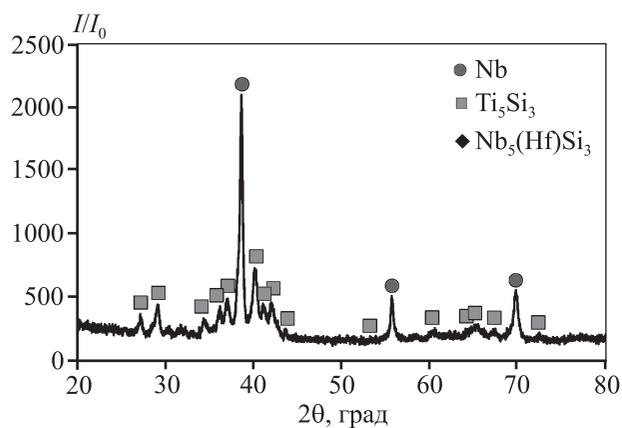


Рис. 5. Рентгенограмма КМ
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

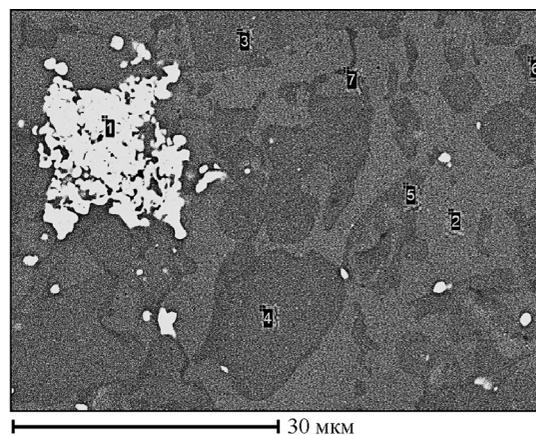


Рис. 6. Микроструктура КМ
Смесь 2, $d = 1+3$ мм

анализ структурных составляющих позволяет детализировать локализацию элементов (табл. 8 и рис. 9) и сделать заключение о том, что светлая фаза представляет собой твердый раствор на

основе оксидов Hf, Ti и Al, а темная — твердый раствор на основе Al_2O_3 . Следует отметить, что в шлаковом продукте оксиды Si и Nb, практически отсутствуют, т.е. кремний в восстановлении

Таблица 6
Состав структурных составляющих в смеси 2
($d = 1 \div 3$ мм)

№ поз. на рис. 6	Содержание, мас. %					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	13,3	0,8	0,2	3,4	7,2	75,1
2	1,9	5,8	0,6	17,8	71,3	2,7
3	0,7	3,5	12,0	7,1	74,5	2,2
4	1,6	3,3	12,4	9,2	70,4	3,2
5	1,8	3,9	12,5	14,8	57,4	9,6
6	2,0	3,5	13,1	15,8	55,6	10,0
7	2,4	4,3	9,8	21,3	52,8	9,4

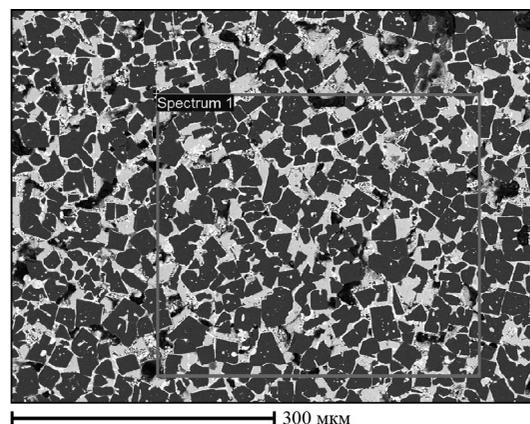


Рис. 7. Микроструктура шлаковой фазы смеси 2

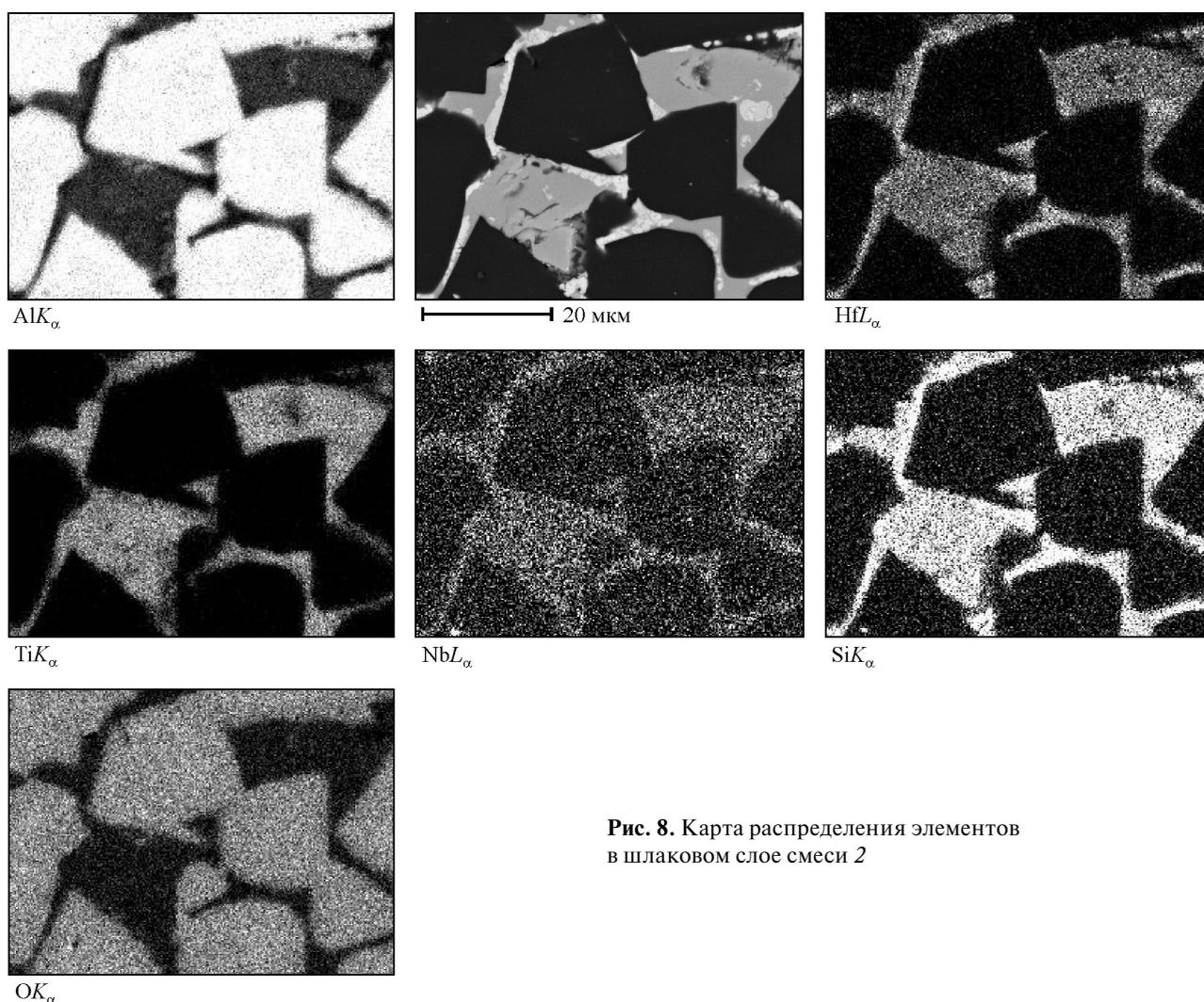


Рис. 8. Карта распределения элементов в шлаковом слое смеси 2

участия не принимает, а оксид ниобия полностью восстанавливается.

Из анализа картины горения и экспериментальных данных можно предположить следующие

схемы химического стадийного превращения смесей $Nb_2O_5/Al + Si + Hf + Ti$, $Nb_2O_5/Al + Si + Ti + G_1$ и $Nb_2O_5/Al + G_2$ в волне горения.

1. Для смеси $Nb_2O_5/Al + Si + Hf + Ti$ ведущей,

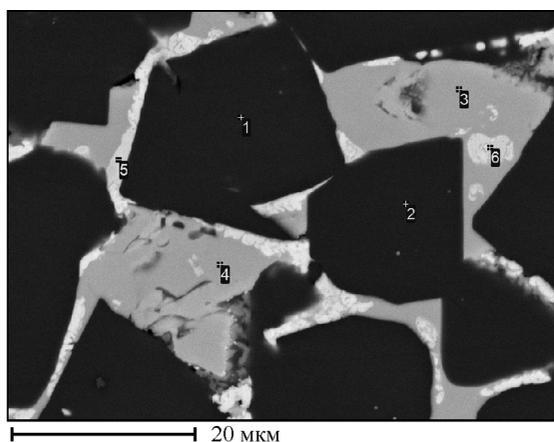


Рис. 9. Микроструктура шлакового слоя смеси 2

Таблица 7

Интегральный химический состав шлаковых слоев смесей 2 и 3

№ смеси	Содержание, мас.%						
	Al	Hf	Ca	Ti	Nb	Si	O
2	30,3	13,1	—	6,3	0,9	0,5	48,0
3	21,6	12,8	23,7	2,7	1,1	0,3	39,7

Таблица 8

Состав структурных составляющих в шлаковой фазе смеси 2

№ поз. на рис. 9	Содержание, мас.%					
	O	Al	Si	Ti	Nb	Hf
1	54,0	44,4	0,0	1,0	0,2	0,4
2	53,90	45,0	0,0	1,0	0,0	0,2
3	33,5	10,7	0,4	20,3	0,6	33,5
4	33,7	10,4	0,8	20,8	0,9	32,4
5	28,6	5,0	0,5	16,3	1,0	48,2
6	27,3	4,5	0,6	16,7	1,07	49,5

определяющей режим и закономерности горения является стадия $Nb_2O_5/Hf \rightarrow Nb-HfO_2$ ввиду кинетики процесса, сродства гафния к кислороду и расчетной адиабатической температуры горения 2970 К (против 2750 К для алюминия) [21].

Все другие стадии: $Nb_2O_5/Al \rightarrow Nb-Al_2O_3$, $Nb_2O_5/Ti \rightarrow Nb-Ti_2O_3$ и т.п. осуществляются в режиме слияния [22] с ведущей стадией. Вследствие высокой активности гафния и кинетики процесса горение протекает во взрывоподобном режиме и сопровождается выбросом продуктов горения из реакционной формы. Причиной этого является образование газообразных продуктов (паров ме-

таллов, субоксидов и др.) в реакционном объеме («эффект шампанского»).

2. При замене Hf на гранулы из Hf, $HfAl_3$ и $Hf-Ti-Si-Al$ ведущей, определяющей режим и закономерности горения является стадия $Nb_2O_5/Al \rightarrow Nb-Al_2O_3$. Все другие стадии осуществляются в режиме слияния с ней. Вследствие меньшей активности гранул $Hf-Al$ и $Hf-Ti-Si-Al$, чем у гафния, их конкуренция в восстановлении Nb_2O_5 снижена, что приводит к увеличению содержания Hf в КМ.

Выводы

1. Замена Hf на $HfAl_3$ и $Hf-Ti-Si-Al$ в составе смесей на основе Nb_2O_5/Al позволяет снизить активность автоволнового химического превращения и перевести горение смеси из взрывоподобного режима в режим стационарного горения.

2. С увеличением размера гранул $HfAl_3$ и замены на гранулы $Hf-Ti-Si-Al$ в смеси содержание Hf в КМ возрастает.

3. Реализация автоволнового химического превращения смеси Nb_2O_5/Al с гранулами $Hf-Ti-Si-Al$ размером 1–3 мм под воздействием перегрузки ≥ 40 г позволяет получать литые композиционные материалы на основе силицидов ниобия с содержанием гафния до 8 мас.%.
Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (грант № 15-08-01442).

Литература/References

- Bewlay B.P., Jackson M.T., Zhao J.C., Subramanian P.R., Mendiratta V.G., Lewandowski J.J. Ultrahigh-temperature Nb silicide-based composites. *MRS Bulletin*. 2003. Vol. 28. No. 9. P. 646–653. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2003.192>.
- Bewlay B.P., Jackson M.T., Gigliotti M.F.X. Niobium silicide-high-temperature in situ composite, in intermetallic compounds. Principles and practice (Eds. Fleischer R.L., Westbrook J.H.). NY.: Wiley J. & Sons, 2011. Vol. 3. P. 541–560. DOI: 10.1002/0470845856.ch26.
- Zhao J.C., Westbrook J.H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines. *MRS Bulletin*. 2003. Vol. 28. No. 9. P. 622–627. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2003.189>.
- Jéhanno P., Heilmaier M., Saage H., Böning M., Kestler H., Freudenberger J., Drawin S. Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 463. P. 216–223.

5. Jéhanno P., Heilmaier M., Kestler H., Böning M., Venskuto-nis A., Bewlay B.P., Jackson M.R. Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys. *Metall. Mater. Trans.* 2005. Vol. 36A. P. 515—523.
6. Saage H., Krüger M., Sturm D., Heilmaier M., Schneibel J.H., George E., Heatherly L., Somsen Ch., Eggeler G., Yang Y. Ductilization of Mo—Si solid solutions manufactured by powder metallurgy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 13. P. 3895—390.
7. Li Z., Tsakiroopoulos P. Study of the effect of Ti and Ge in the microstructure of Nb—24Ti—18Si—5Ge in situ composite. *Intermetallics.* 2011. Vol. 19. No. 9. P. 1291—1297.
8. Kim J.H., Tabaru T., Hirai H., Kitahara A., Hanada S. Tensile properties of a refractory metal base in situ composite consisting of an nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃. *Scripta Mater.* 2003. Vol. 48. No. 10. P. 1439—1444.
9. Bundschuh K., Schüze M., Muller C., Greil P., Heider W. Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. No. 23. P. 89—91.
10. Drawin S., Monchoux J.P., Raviart J.L., Couret A. Micro-structural properties of Nb—Si based alloys manufactured by powder metallurgy. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 278. P. 533—538. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.533.
11. Klemm H., Herrmann M., Schubert C. Silicon nitride composites materials with an improved high temperature oxidation resistance. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1997. Vol. 18. P. 615—623.
12. Sadananda K., Feng C.R., Mitra R., Deevi S.C. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 261. P. 223—238.
13. Subramanian P.R., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M., Stucke M.A. Advanced intermetallic alloys: Beyond gamma titanium aluminides. *Mater. Sci. Eng.* 1997. Vol. A239—A240. P. 1—13. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00555-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00555-8).
14. Saage H., Krüger M., Sturm D., Heilmaier M., Schneibel J.H., George E., Heatherly L., Somsen Ch., Eggeler G., Yang Y. Ductilization of Mo—Si solid solutions manufactured by powder metallurgy. *Acta Mater.* 2009. Vol. 57. No. 13. P. 3895—390.
15. Lawn B.R., Marshall D.B. Hardness, toughness and brittleness: an Indentation analysis. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1979. Vol. 62. P. 347—350.
16. Bewley B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R. Processing high temperature refractory-metal silicide in situ composites. *J. Metals.* 1999. Vol. 51. No. 4. P. 32—36. DOI: 10.1007/s11837-999-0077-8.
17. Ma C.L., Kasama A., Tanaka H., Tan Y., Mishima Y., Hanada S. Microstructures and mechanical properties of Nb/Nb-silicide in-situ composites synthesized by reactive hot pressing of ball milled powders. *Mater. Trans. JIM.* 2000. Vol. 41. No. 3. P. 44—51.
18. Светлов И.Л., Бабич Б.Н., Власенко С.Я., Ефимочкин И.Ю., Тимофеева О.Б., Абузин Ю.А. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия. *Журн. функц. материалов.* 2007. Т. 1. No. 2. С. 48—53; Svetlov I.L., Babich B.N., Vlasenko S.Ya., Efimochkin I.Yu., Timofeeva O.B., Abuzin Yu.A. Vysokotemperaturnye niobiyevye kompozity, uprochnennye silitsidami niobiya [High-temperature niobium composites reinforced niobium silicides]. *Zhurn. funktsionalnykh materialov.* 2007. Vol. 1. No. 2. P. 48—53.
19. Юхвид В.И., Алымов М.И., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Сачкова Н.В. Синтез композиционных материалов на основе силицидов ниобия методами СВС-металлургии. *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. No. 12. С. 1347—1354; Yukhvid V.I., Alymov M.I., Sanin V.N., Andreev D.E., Sachkova N.V. Sintez kompozitsionnykh materialov na osnove silitsidov niobiya metodami SVS-metallurgii [Synthesis of composite materials based on niobium silicides via SHS metallurgy]. *Neorganicheskie materialy.* 2015. Vol. 51. No. 12. P. 1347—1354. DOI: 10.7868/S0002337X15110159.
20. Алымов М.И., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Санин В.Н. Химические превращения в волнах горения многокомпонентных смесей термитного типа. *Докл. АН. Физическая химия.* 2015. Т. 460. No. 2. С. 173—176; Alymov M.I., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N. Khimicheskie prevrashcheniya v volnakh goreniya mnogokomponentnykh smesey termitnogo tipa [Chemical transformations in combustion waves of multicomponent mixtures of thermite type]. *Doklady Akademii Nauk. Fizicheskaya khimiya.* 2015. Vol. 460. No. 2. P. 173—176. DOI: 10.7868/S0869565215020140.
21. Yukhvid V.I., Vishnyakova G.A., Silyakov S.L., Sanin V.N., Kachin A.R. Structural macrokinetics of alumothermic SHS processes. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1996. Vol. 1. No. 1. P. 93—105.
22. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Мавиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980; Zeldovich Ya. B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M. Matematicheskaya teoriya goreniya i vzryva [Mathematical theory of combustion and explosion]. Moscow: Nauka, 1980.

ЭНЕРГОСИЛОВЫЕ УСЛОВИЯ ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КРУГЛЫХ ИЗДЕЛИЙ

© 2017 г. Г.Л. Колмогоров, А.О. Уткин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 10.03.16 г., доработана 16.10.16 г., подписана в печать 16.04.17 г.

Одним из основных широко распространенных способов обработки металлов давлением является прессование, для которого характерна благоприятная схема пластической деформации с преобладающим действием напряжений всестороннего сжатия, что позволяет деформировать малопластичные материалы и сплавы с достаточно большими степенями деформирования. В настоящей работе рассмотрены условия пластического деформирования при гидромеханическом прессовании, как одной из разновидностей процесса прессования. Его отличительной особенностью по сравнению с другими видами прессования является возможность контролировать движение заготовки и предотвращать ее «выстреливание» в конечной стадии процесса. В ходе исследований проведен анализ условий гидромеханического прессования, сочетающего применение рабочей жидкости высокого давления и механическое воздействие технологической оснастки на прессующую матрицу. Получены формулы составляющих общего напряжения гидромеханического прессования, на основании которых определена оптимальная геометрия технологического инструмента. Проведена оптимизация углов конусности матрицы для гидромеханического прессования в зависимости от основных технологических параметров процесса прессования. Построены зависимости отношения напряжения прессования к сопротивлению деформации прессуемого материала от вытяжки, которые подтвердили наличие оптимальных углов конусности прессовых матриц.

Ключевые слова: гидромеханическое прессование, оптимизация, геометрия прессового инструмента.

Колмогоров Г.Л. — докт. техн. наук, профессор кафедры динамики и прочности машин ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: dpm@pstu.ru.

Уткин А.О. — бакалавр техники и технологии, магистрант той же кафедры. E-mail: flaymel@yandex.ru.

Для цитирования: Колмогоров Г.Л., Уткин А.О. Энергосиловые условия гидромеханического прессования круглых изделий // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 40–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-40-44.

Kolmogorov G.L., Utkin A.O.

Power-energy conditions of round item hydro-mechanical pressing

One of the main widespread methods of metal forming is pressing characterized by a favorable plastic deformation pattern with the predominant effect of all-round compressive stresses. This allows deforming low-ductile materials and alloys with sufficiently high degrees of deformation. This paper studies plastic deformation conditions at hydro-mechanical pressing as one of pressing types. A distinctive feature of hydro-mechanical pressing as compared to other pressing types is the ability to control the movement of the billet and prevent its ejection at the final process stage. The study covers the conditions of hydro-mechanical pressing which combines the use of high-pressure working fluid and the mechanical impact of the tooling on the pressing die. Formulas for the components of the total hydro-mechanical pressing stress are derived to serve the basis for determination of the optimal process tool geometry. Taper angles of the hydro-mechanical pressing die are optimized depending on the main pressing process parameters. The dependency graphs are plotted for the ratio of pressing stress to the resistance of pressed material deformation as a result of drawing that confirmed the presence of optimum taper angles of pressing dies.

Keywords: hydro-mechanical pressing, optimization, pressing tool geometry.

Kolmogorov G.L. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of dynamics and strength of machines, Perm National Research Polytechnic University (614990, Russia, Perm, Komsomolsky av., 29). E-mail: dpm@pstu.ru.

Utkin A.O. — Bachelor of engineering and technology, Postgraduate of the same Department. E-mail: flaymel@yandex.ru.

Citation: Kolmogorov G.L., Utkin A.O. Energosilovye usloviya gidromekhanicheskogo pressovaniya kruglykh izdelii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 40–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-40-44.

Введение

Одним из основных и наиболее распространенных способов получения металлоизделий является процесс прессования [1–5]. При производстве

прутковых изделий из труднодеформируемых металлов и сплавов, к которым относится ряд цветных металлов, находит применение гидромехани-

ческое прессование как одна из разновидностей процесса прессования. Как и другие его виды, этот метод характеризуется благоприятной схемой напряженного состояния с преобладающим действием сжимающих напряжений, что способствует повышению пластических свойств обрабатываемого материала и позволяет реализовать значительные пластические деформации без опасности разрушения заготовки [6—14].

Положительным моментом гидромеханического прессования является возможность контролировать движение заготовки и предотвращать ее «выстреливание» в конечной стадии прессования, что характерно для некоторых видов прессования [9, 10]. Данные преимущества позволяют деформировать молибден, вольфрам, тантал, ниобий и др., а также сплавы на их основе, которые имеют низкую пластичность при традиционных методах обработки металлов давлением. Преимущество прессования применительно к тугоплавким металлам — возможность формирования новой структуры, обеспечивающей комплекс высоких физико-механических и эксплуатационных свойств [8].

При прессовании, происходящем при комнатной температуре или незначительном подогреве, обеспечивается дробление зерен металла на мельчайшие блоки размером до 0,2—0,3 мкм [14], что приближает данный метод к современным нанотехнологиям. Актуальной задачей при этом является обеспечение минимальных усилий деформирования при максимальных коэффициентах вытяжки.

При оптимизации условий гидромеханического прессования возможно применение современных численных методов, в частности метода конечных элементов [15—17]. Однако его использование применительно к геометрии конических прессовых матриц затруднительно.

Целью работы являлось определение оптимальных значений угла конусности прессовых матриц для гидромеханического прессования, обеспечивающих минимальные усилия прессования, в зависимости от основных технологических параметров.

Методика исследования

Одной из актуальных проблем гидромеханического прессования является оптимизация геометрии технологического инструмента, обеспечивающей минимальные энергозатраты при прессовании. Схема указанного процесса приведена на рис. 1, и суть его состоит в следующем.

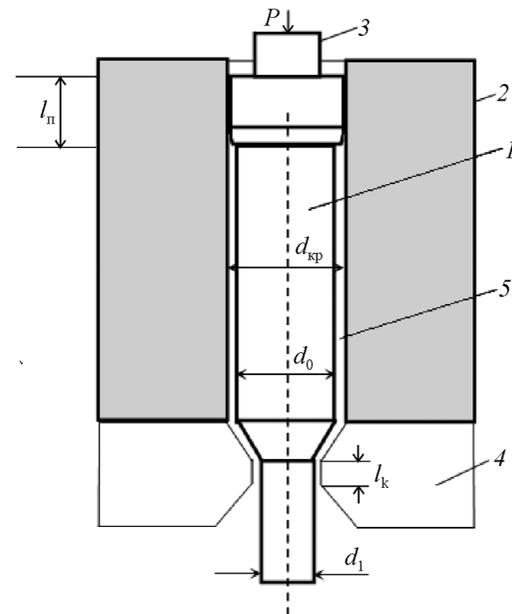


Рис. 1. Схема гидромеханического прессования
Пояснения см. в тексте

Прутковая заготовка 1 диаметром d_0 помещается в контейнер 2 с внутренним диаметром $d_{кр}$ и прессуется с помощью пуансона 3 через коническую матрицу 4 до диаметра d_1 усилием P . В зазор 5 между заготовкой и контейнером проникает рабочая среда, выступающая также в роли смазки. Это весьма перспективно, поскольку в этом случае зазор, заполненный смазкой, может выполнять функцию ее нагнетателя в зону деформации, обеспечивая при определенных условиях гидродинамический режим смазки с минимальным коэффициентом трения [18].

Основными параметрами, определяющими энергосиловые характеристики гидромеханического прессования, являются усилие прессования, коэффициенты вытяжки и трения в зоне деформации, угол наклона образующей матрицы к оси прессования и сопротивление деформации материала заготовки.

Усилие прессования приводится к среднему напряжению прессования по формуле

$$\sigma_{пр} = P/F_0, \quad (1)$$

где F_0 — площадь сечения исходной заготовки.

Полное усилие прессования определяется суммой отдельных составляющих [19]:

$$P = T_{кр} + T_{м-з} + T_{пл} + T_k, \quad (2)$$

где T_i — результирующие величины сил трения на поверхности контейнера ($T_{кр}$), контакта прессо-

вой матрицы и заготовки ($T_{м-3}$) и калибрующего пояска матрицы (T_K); $T_{пл}$ — усилие, затраченное на пластическую деформацию. Рассмотрим их по отдельности.

Результирующая сил трения на поверхности контейнера равна

$$T_{кр} = \pi d_{п} \tau_{кр} l_{п}, \quad (3)$$

где $l_{п}$ — длина рабочей части пуансона; $\tau_{кр}$ — касательные напряжения трения на контакте пуансон—контейнер; $d_{п}$ — диаметр пуансона.

Между пуансоном и контейнером существует некоторый зазор, через который при прессовании выдавливается излишний объем рабочей среды. Последняя описывается уравнением ньютоновской среды, и для нее среднее касательное напряжение будет равно

$$\tau_{кр} = \mu \frac{v}{h_{п}}, \quad (4)$$

где μ — динамическая вязкость рабочей среды; v — скорость перемещения пуансона при прессовании; $h_{п}$ — зазор между пуансоном и контейнером.

Тогда из соотношения (3) с учетом (4) имеем

$$T_{кр} = \pi d_{п} \mu \frac{v}{h_{п}} l_{п}.$$

Данному значению $T_{кр}$ соответствует напряжение

$$\sigma_{кр} = \mu \frac{v}{h_{п}} \frac{l_{п}}{d_{п}}. \quad (5)$$

Напряжение, затрачиваемое на пластическую деформацию, составит [19]

$$\sigma_{пл} = \sigma_s \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (6)$$

где σ_s — сопротивление деформации прессуемого материала; ε — степень деформации при прессовании.

Средняя по сечению степень деформации в коническом прессовом инструменте определяется коэффициентом вытяжки и дополнительными деформациями сдвига на входе и выходе заготовки из конической матрицы [20]:

$$\varepsilon_{ср} = \ln \lambda + \frac{4}{3\sqrt{3}} \operatorname{tg} \alpha_m, \quad (7)$$

где $\lambda = d_0^2/d_1^2$ — коэффициент вытяжки; α_m — угол наклона образующей конического канала матрицы к оси прессования.

Для оценки усредненного значения сопротивления деформации обрабатываемого материала

определяется напряжение, связанное с пластической деформацией, которое с учетом соотношения (7) будет равно

$$\sigma_{пл} = \sigma_s (\ln \lambda + 0,77 \operatorname{tg} \alpha_m). \quad (8)$$

В свою очередь, проекция результирующей силы трения на ось прессования для конической поверхности рабочей части матрицы выглядит следующим образом:

$$T_M = \tau_M F_M \cos \alpha_m = F_M f \sigma_s \cos \alpha_m, \quad (9)$$

где τ_M — среднее напряжение трения на контакте заготовка—матрица; f — коэффициент трения в зоне деформации; F_M — площадь поверхности конической части матрицы, контактирующей с поверхностью заготовки.

Из геометрических соотношений для конической части матрицы имеет место уравнение

$$F_M = \frac{\pi d_1^2}{\sin \alpha_m} (\lambda^2 - 1), \quad (10)$$

подставив которое в соотношение (9), получим

$$T_M = f \pi \sigma_s d_1^2 (\lambda - 1) \operatorname{ctg} \alpha_m. \quad (11)$$

При этом составляющая напряжения от сил трения в матрице в общем напряжении прессования будет равна

$$\sigma_M = f \sigma_s \frac{\lambda - 1}{\lambda} \operatorname{ctg} \alpha_m. \quad (12)$$

Результирующая сил трения на поверхности калибрующего пояска матрицы составит

$$T_K = \pi d_1^2 f \sigma_s l_K,$$

где l_K — длина калибрующего пояска матрицы, откуда следует

$$\sigma_K = f \sigma_s l_K / \lambda. \quad (13)$$

В итоге среднее напряжение гидродинамического прессования будет определяться суммой (5), (8), (12), (13).

При пластической деформации в конических инструментах (волочение, прессование и др.) существуют оптимальные углы конусности, при которых энергозатраты будут минимальны. При гидромеханическом прессовании значения углов конусности матрицы ($\alpha_m^{\text{опт}}$) входят в напряжения $\sigma_{пл}$ и σ_M , поэтому для их определения используем условие

$$\frac{\partial}{\partial \operatorname{tg} \alpha_m} (\sigma_{пл} + \sigma_M) = 0. \quad (14)$$

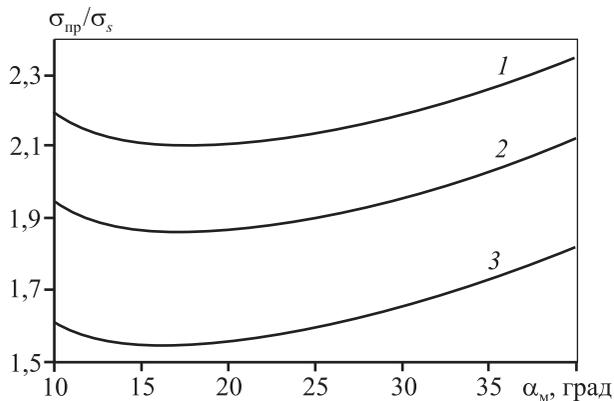


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{\text{пр}}/\sigma_s$ от угла конусности матрицы
 $1 - \lambda = 5, 2 - 4, 3 - 3; f = 0,1$

Продифференцировав уравнения (7) и (12) по $\text{tg } \alpha_m$, после преобразований получим следующее выражение [15]:

$$\alpha_m^{\text{опт}} = \arctg \left(1,14 \sqrt{\frac{f(\lambda-1)}{\lambda}} \right). \quad (15)$$

Из него следует, что оптимальное значение угла конусности не зависит от сопротивления деформации, а само соотношение (15) может быть использовано для технологических расчетов гидромеханического прессования. Входящий в данное соотношение коэффициент трения (f) достаточно полно изучен для различных пар трения «прессуемый металл — технологический инструмент» и может быть соответствующим образом выбран, например из [21]. Отметим, что соотношение (15) составляет основу патента РФ [22].

Заключение

Получена формула для определения оптимального угла наклона образующей конуса прессовой матрицы к оси прессования, обеспечивающего минимальное значение усилия прессования, включающего основные параметры процесса прессования металлоизделий, имеющих круглое поперечное сечение.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости отношения $\sigma_{\text{пр}}/\sigma_s$ от угла конусности прессовых матриц для различных значений коэффициента вытяжки (λ) при прессовании и постоянном коэффициенте трения $f = 0,1$. Представленные данные подтверждают наличие оптимальных углов конусности прессового инструмента, обеспечивающих минимальные значения усилия прессования.

Литература

1. Ping Hu, Ning Ma, Li-zhong Liu, Yi-guo Zhu. Ethods and numerical technology of sheet metal cold and hot forming // Anal. Eng. 2012.
2. Nusheh M., Ahuett H., Arrambide A. (Eds.) Rectnt researches in metallurgical engineering: From extraction to forming. Rijeka: InTech, 2012.
3. McQueen H.J., Spigarelli S., Kassner M.E., Evangelista E. Hot deformation and processes of aluminum alloys. Boca Raton: CRC Press, 2011.
4. Tollen G., MacKenzie D. Handbook of Alluminum // Physical metallurgy and processes. N.Y.: Mercel Dekker Ltd., 2003. Vol. 1.
5. Bridgman P.W. The physics of high pressure. London: G. Bell. LDN. Sons Ltd., 1958.
6. Богоявленский К.Н., Вагин В.А., Кобышев А.Н., Петков Г.К., Мамутов В.С., Рус В.В., Рябинин А.Г., Чалев Д.И. Гидропластическая обработка металлов / Пер. с болгар. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние; София: Техника, 1988.
7. Bogoyavlensky K.N., Ris W.W., Suchich W.D. Untersuchung des hydrostatischen extrusionsverfahrens // Fertig. Techn. Betr. 1979. Bd. 29. No. 12. S. 751—753.
8. Колмогоров Г.Л., Михайлов В.Г., Барков Ю.А., Карлинский В.Л. Гидропрессование труднодеформируемых тугоплавких материалов и сплавов. М.: Metallurgia, 1991.
9. Береснев Б.И., Езерский К.И., Трушин Е.В. Физические основы и практическое применение гидроэкструзии. М.: Metallurgia, 1981.
10. Hill R. Theory of the plastic bulging of a metal diaphragm by lateral pressure // Phil. Sci. 1965. No. 7. P. 539—545.
11. Kachanov L.M. Fundamentals of the theory of plasticity. N.Y.: Courier Dover Publ., 2004.
12. Avitzur V. Metal forming: Processes and analysis. N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1968.
13. Агапитова О.Ю., Залазинский А.Г. Моделирование и оптимизация процесса гидромеханического выдавливания труднообрабатываемых металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 5. С. 44—49.
14. Мальцев М.Е., Доронькин Е.Д., Езерский К.М. Гидростатическая обработка тугоплавких металлов. М.: Metallurgia, 1978.
15. Kato K., Mirota T., Jimma T. // Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. 1968. Vol. 34. No. 262. P. 1066.
16. Иванов К.М., Шевченко В.С., Юргенсон Э.Е. Метод конечных элементов в технологических задачах ОМД: Учеб. пос. СПб.: Ин-т машиностроения, 2000.
17. Шемякин Ю.В. Разработка численной модели процесса прессования цилиндрических заготовок из

алюминиевого сплава с целью использования оптимизационных процедурах // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. No. 10. С. 62—66.

18. Колмогоров Г.Л. Гидродинамическая смазка при обработке металлов давлением. М.: Metallurgiya, 1986.
 19. Перлин И.Л., Райтбарг Л.Х. Теория прессования металлов. М.: Metallurgiya, 1964.
 20. Atkins A.G. Hydrodynamic lubrication in cold rolling // *Int. J. Mesh. Sci.* 1974. Vol. 16. P. 1—19.
 21. Грудев А.П., Зильберг Ю.В., Тилик В.Т. Трение и смазки при обработке металлов давлением. М.: Metallurgiya, 1982.
 22. Колмогоров Г.Л., Кошелев Н.А., Трофимов В.Н., Чернова Т.В. Способ прессования заготовок: Пат. 2526346 (РФ). 2014.
- References**
1. Ping Hu, Ning Ma, Li-zhong Liu, Yi-guo Zhu. Ethods and numerical technology of sheet metal cold and hot forming. *Anal. Eng.* 2012.
 2. Nusheh M., Ahuett H., Arrambide A. (Eds.) *Recent researches in metallurgical engineering: From extraction to forming.* Rijeka: InTech, 2012.
 3. McQueen H.J., Spigarelli S., Kassner M.E., Evangelista E. *Hot deformation and processes of aluminum alloys.* Boca Raton: CRC Press, 2011.
 4. Tollen G., MacKenzie D. *Handbook of Alluminum. Physical metallurgy and processes.* N.Y.: Mercel Dekker Ltd., 2003. Vol. 1.
 5. Bridgman P.W. *The physics of high pressure.* London: G. Bell. LDN. Sons Ltd., 1958.
 6. Bogoyavlenskij K.N., Vagin V.A., Kobyshev A.N., Petkov G.K., Mamutov V.S., Ris V.V., Ryabinin A.G., Chalev D.I. *Gidroplasticheskaja obrabota metallov (Transl. from bulg.) [Hydroplastic processing of metals].* Leningrad: Mashinostroenie; Sofia.: Tekhnika, 1988.
 7. Bogoyavlensky K.N., Ris W.W., Suchich W.D. *Untersuchung des hydrostatischen extrusionsverfahrens. Fertig. Techn. Betr.* 1979. Bd. 29. No. 12. S. 751—753.
 8. Kolmogorov G.L., Mikhailov V.G., Barkov Yu.A., Karlinskii V.L. *Gidropressovanie trudnodeformiruemykh tugo-plavkikh materialov i spлавov [Hydro-pressing of hard refractory materials and alloys].* Moscow: Metallurgiya, 1991.
 9. Beresnev B.I., Ezerskii K.I., Trushin E.V. *Fizicheskie osnovy i prakticheskoe primenenie gidroekstruzii [Physical bases and practical application of hydro-extrusion].* Moscow: Metallurgiya, 1981.
 10. Hill R. Theory of the plastic bulging of a metal diaphragm by lateral pressure. *Phil. Sci.* 1965. No. 7. P. 539—545.
 11. Kachanov L.M. *Fundamentals of the theory of plasticity.* N.Y.: Courier Dover Publ., 2004.
 12. Avitzur B. *Metal forming: Processes and analysis.* N.Y.: McGraw-Hill Book Co., 1968.
 13. Agapitova O.Yu., Zalazinskii A.G. *Modelirovanie i optimizatsiya protsessa gidromekhanicheskogo vydavlivaniya trudnoobrabatyvaemykh metallov [Modeling and optimization of the process hydraulic-mechanical squirting of difficult processed metals].* *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2014. No. 5. P. 44—49.
 14. Mal'tsev M.E., Doron'kin E.D., Ezerskii K.M. *Gidrostatische obrabotka tugoplavkikh metallov [Hydrostatic processing of refractory metals].* Moscow: Metallurgiya, 1978.
 15. Kato K., Mirota T., Jimma T. *Trans. Jap. Soc. Mech. Eng.* 1968. Vol. 34. No. 262. P. 1066.
 16. Ivanov K.M., Shevchenko V.S., Jurgenson Je.E. *Metod konechnyh jelementov v tehnologicheskikh zadachah OMD [The finite element method in the technological problems of metal forming].* Saint-Petersburg: Institut mashynostroeniya, 2000.
 17. Shemjakin Ju.V. *Razrabotka chislennoj modeli processa pressovaniya cilindricheskikh zagotovok iz aljuminievogo splava s cel'ju ispol'zovaniya optimizacionnykh procedurah [Development of a numerical model of the aluminum alloy cylindrical billets forming process to be used in optimization procedures].* *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk.* 2013. No. 10. P. 62—65.
 18. Kolmogorov G.L. *Gidrodinamicheskaya smazka pri obrabotke metallov davleniem [Hydro-dinamic lubrication during the processing of metals by pressure].* Moscow: Metallurgiya, 1986.
 19. Perlin I.L., Rajtbarg L.H. *Teorija pressovaniya metallov [Theory of metal pressing].* Moscow: Metallurgiya, 1964.
 20. Atkins A.G. Hydrodynamic lubrication in cold rolling. *Int. J. Mesh. Sci.* 1974. Vol. 16. P. 1—19.
 21. Grudev A.P., Zil'berg Ju.V., Tiliik V.T. *Trenie i smazki pri obrabotke metallov davleniem [Friction and lubrication in thr treatment of mrtals py pressure].* Moscow: Metallurgiya, 1982.
 22. Kolmogorov G.L., Kosheleva N.A., Trofimov V.N., Chernova T.V. *Metod pressovaniya zagotovok [Method of pressing blanks];* Пат. 2526346 (RF). 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ, МИКРОСТРУКТУРЫ И АНИЗОТРОПИИ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССЕ ПРОКАТКИ ЛИСТОВ ИЗ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА 1420

© 2017 г. **Ф.В. Гречников, Я.А. Ерисов, С.В. Сурудин, М.С. Оглодков**

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева

Самарский научный центр Российской академии наук (СамНЦ РАН)

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.04.17 г., доработана 16.06.17 г., подписана в печать 23.06.17 г.

Приведены результаты исследований формирования кристаллографической ориентации структуры и анизотропии свойств в процессе прокатки листов из алюминий-литиевого сплава 1420 системы Al–Mg–Li. Горячекатаные заготовки из сплава 1420 прокатывали в холодную с промежуточными закалками по следующему маршруту: 7,3 мм → 4,8 мм → 3,0 мм → 1,8 мм. После каждого прохода отбирались образцы для проведения механических испытаний и анализа структуры методами оптической микроскопии и дифрактометрии. Для листов всех рассматриваемых состояний характерна деформированная волокнистая структура и значительная анизотропия механических свойств. При этом максимальная пластичность наблюдается под углом 45° к направлению прокатки. Характер анизотропии свойств, сформированной на стадии горячей прокатки, не изменяется в процессе холодной прокатки. На всех этапах прокатки листы из сплава 1420 за счет сохранения нерекристаллизованной структуры обладают острой текстурой деформации. Так, в ходе анализа полюсных фигур и преимущественных ориентировок выявлено увеличение объемных долей ориентировок прокатки (типа латуни – медленное, а типа S – более быстрое) с ростом суммарных деформаций холодной прокатки. Ориентировки рекристаллизации (типа R) присутствуют в небольших количествах лишь после горячей прокатки. Объемная доля бестекстурной составляющей уменьшается с ростом суммарных деформаций. На основании полученных результатов исследований сделан вывод о том, что для уменьшения доли текстуры деформации и снижения анизотропии свойств в листах из сплава 1420 необходимо в первую очередь обеспечить протекание процессов рекристаллизации на стадии горячей прокатки с целью получения рекристаллизованной горячекатаной заготовки для последующей холодной прокатки.

Ключевые слова: прокатка, текстура, микроструктура, анизотропия свойств, алюминий-литиевый сплав 1420.

Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., первый зам. председателя СамНЦ РАН (443001, г. Самара, Студенческий пер., 3А). E-mail: gretch@ssau.ru.

Ерисов Я.А. – канд. техн. наук, вед. инженер НИЛ-37 Самарского университета (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Сурудин С.В. – канд. техн. наук, инженер кафедры обработки металлов давлением (ОМД) Самарского университета. E-mail: innosam63@gmail.com.

Оглодков М.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ВИАМ (105005, г. Москва, ул. Радио, 17). E-mail: ogmih83@mail.ru.

Для цитирования: Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Сурудин С.В., Оглодков М.С. Исследование формирования текстуры, микроструктуры и анизотропии свойств в процессе прокатки листов из алюминий-литиевого сплава 1420 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 45–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-45-52.

Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Ogloodkov M.S.

Study of texture and microstructure formation and anisotropy of properties of aluminum-lithium alloy 1420 sheets when rolling

The article shows the evolution of the crystallographic texture and anisotropy of properties during the cold rolling of Al–Mg–Li aluminum-lithium alloy 1420 sheets. Hot-rolled 1420 alloy billets were rolled in a cold condition with intermediate quenching under the following schedule: 7,3 mm → 4,8 mm → 3,0 mm → 1,8 mm. After each pass samples are taken for mechanical testing and structure analysis using optical microscopy and diffractometry. Sheets in all the analyzed conditions characterize by a deformed fiber structure and a considerable anisotropy of mechanical properties. Maximum ductility is observed at 45° to the rolling direction. The nature of anisotropy formed during hot rolling does not change during the cold rolling process. Sheets made of 1420 alloy maintain non-

recrystallized structures and have a sharp deformation texture at all stages of rolling. Thus, pole figure and preferred orientation analysis revealed an increase in the volume ratio of rolling textures (slow for brass type and fast for *S* type) with the growing total cold rolling deformation. Recrystallization textures (*R* type) are present in small quantities only after hot rolling. The volume fraction of a textureless component decreases with the growth of deformation. The results obtained in the studies allow for the conclusion that first of all it is necessary to provide recrystallization in 1420 alloy sheets at the stage of hot rolling and obtain a recrystallized hot rolled billet for subsequent cold rolling in order to reduce the volume fraction of deformation texture and anisotropy of properties.

Keywords: rolling, texture, microstructure, anisotropy of properties, aluminum-lithium alloy 1420.

Grechnikov F.V. – Dr. Sci. (Eng.), Acad. of Russian Academy of Sciences, First deputy chairman of the Samara Scientific Center RAS (443001, Russia, Samara, Studencheskiy per., 3A). E-mail: gretch@ssau.ru.

Erisov Ya.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer of NIL-37, Samara University (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Surudin S.V. – Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Department of metal forming processes, Samara University. E-mail: innosam63@gmail.com.

Oglodkov M.S. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, All-Russia Institute of Aviation Materials (105005, Russia, Moscow, Radio str., 17). E-mail: ogmih83@mail.ru.

Citation: Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Surudin S.V., Oglodkov M.S. Issledovanie formirovaniya tekstury, mikrostruktury i anizotropii svoystv v protsesse prokatki listov iz alyuminii-litievogo splava 1420. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 45–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-45-52.

Введение

Анализ конструкций проектируемых самолетов на период до 2025 г. показывает, что объем применения алюминиевых сплавов не снижается, несмотря на рост использования композиционных материалов [1, 2]. Поэтому с точки зрения снижения массы конструкции летательных аппаратов представляют интерес алюминиевые сплавы, легированные литием, которые в сравнении с традиционными материалами обладают пониженной плотностью и повышенным модулем упругости [3–7]. Однако эти сплавы не нашли широкого применения из-за их пониженной технологичности при изготовлении полуфабрикатов [5–9], которая является следствием текстурообразования при прокатке и возникновения в связи с этим значительной анизотропии свойств, обуславливающей увеличение расхода металла, ограничение предельно допустимой деформации, искажение размеров детали и т.д. [10].

Известно, что основной причиной формирования в листах из алюминиевых сплавов неблагоприятной текстуры являются, как правило, нерациональные термомеханические режимы прокатки [10–13]. Так, в горячекатаных плитах из сплава В-1461 в большинстве случаев получается волокнистая, неоднородная по толщине структура, а в холоднокатаных листах — преимущественно нерекристаллизованная [14]. При такой структуре сохраняется анизотропия механических свойств как относительно направления прокатки, так и по толщине, что негативно сказывается на механических

свойствах, характеристиках вязкости разрушения и т.д.

Одним из решений данной проблемы является формирование в плитах и листах однородной структуры с равновероятным распределением зерен по кристаллографическим ориентациям (ослабление или отсутствие текстуры), что приводит к снижению анизотропии механических показателей. Например, в работах отечественных и зарубежных авторов определенное внимание уделяется созданию технологии изготовления и термической обработки плит и листов из Al–Li-сплавов 2195, В-1461 и 1424 с целью устранения текстуры [15–17].

При этом, если вопросам структуро- и текстурообразования при прокатке алюминий-литиевых сплавов последнего поколения (марки 1424 системы Al–Mg–Li, 1441 системы Al–Cu–Mg–Li, В-1461 системы Al–Cu–Li и др.) посвящено большое количество исследований [18–25], то опубликованных работ по сплаву II поколения типа 1420 практически нет [26, 27]. При этом сплав 1420 с плотностью 2,47 г/см³ является самым легким среди алюминиевых сплавов [28] и до сих пор широко применяется, в частности в конструкции ракетно-космической техники. Однако высокое содержание лития, характерное для него, приводит к значительному снижению технологичности и повышению анизотропии свойств в сравнении с другими алюминий-литиевыми материалами [7, 29].

С другой стороны, данный недостаток может стать преимуществом сплава 1420 в случае соз-

дания в листах при прокатке эффективной кристаллографической ориентации структуры, обеспечивающей интенсификацию процессов формообразования заготовок и повышение эксплуатационных характеристик изделий [10]. Как показано в работах [30, 31], создание рациональной кристаллографии структуры может изменить соотношение между деформациями в пользу той, увеличение которой приведет к повышению предельных возможностей листов в процессах обработки давлением.

В связи с этим цель настоящей работы — исследование формирования кристаллографической ориентации структуры и механических свойств в процессе прокатки листов из алюминий-литиевого сплава марки 1420.

Методика исследований

Исследования проводились на листах из алюминий-литиевого сплава 1420 следующего состава, мас. %:

Al.....	основа
Mg.....	5—6
Li.....	1,9—2,3
Si.....	0,1—0,3
Fe.....	до 0,3
Mn.....	до 0,3
Na.....	до 0,005
Zr.....	0,09—0,15
Ti.....	до 0,1

Они были изготовлены по следующей технологической схеме. Слиток размерами 260×1300 мм после гомогенизации ($t = 490 \div 510$ °С, $\tau = 24$ ч) и фрезеровки больших и малых граней (по 15 мм) прокатывали при температуре 360—390 °С до толщины $h = 7,3$ мм. Горячая прокатка проводилась в 2 этапа с промежуточным фрезерованием больших граней. Горячекатаную полосу разрезали на карточки, которые после предварительной закалки прокатывали в холодную с промежуточными закалками по следующему маршруту: 7,3 мм → 4,8 мм → 3,0 мм → 1,8 мм. Закалку для листов толщиной более 4 мм осуществляли с температуры 490—500 °С с охлаждением в воде, а с $h < 4$ мм — с 455—465 °С. Для исследования были отобраны образцы от горячекатаных листов толщиной 7,3 мм, а также от холоднокатаных и закаленных листов с $h = 4,8$ и 1,8 мм.

Для анализа микроструктуры изготовили шлифы продольного сечения образцов, которые подвергались последующему травлению в хлорном железе. Исследование проводили на оптическом микроскопе Axiovert-40MAT.

Текстурные измерения в виде построения полюсных фигур осуществляли на образцах, вырезанных из срединных плоскостей по толщине листа (по одному образцу на каждую толщину). Плоскость съемки полюсных фигур была параллельна плоскости прокатки. Текстуру в виде неполных полюсных фигур {111}, {200}, {220} и {311} исследовали методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CoK_α -излучении. Функцию распределения ориентировок (ФРО) рассчитывали по экспериментальным полюсным фигурам. По полученным ФРО рассчитывали обратные полюсные фигуры для трех взаимно перпендикулярных направлений в образце:

НН — направление нормали к плоскости прокатки;

НП — направление прокатки;

ПН — поперечное направление.

Из анализа сечений ФРО определяли преимущественные кристаллографические ориентировки и их объемные доли. Критерием адекватности выбора набора таких ориентировок являлся минимум величины среднеквадратичного отклонения между экспериментальной и рассчитанной по сумме отдельных ориентировок ФРО.

Для изучения анизотропии механических свойств (временного сопротивления разрыву (σ_b), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ)) вырезали по 3 образца на каждое направление под углами 0°, 45° и 90° к направлению прокатки. Размеры образцов выбирались по ГОСТ 11701-84 и ГОСТ 1497-84 в зависимости от толщины листа. Испытания проводили на электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z005 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Также для оценки пластической анизотропии определяли коэффициент поперечной деформации (μ_{ij}), представляющий собой отношение логарифмической деформации по ширине образца к деформации по длине [10]. При этом поперечные деформации измеряли при помощи специальных экстензометров.

Результаты и их обсуждение

Как видно из приведенных на рис. 1 микроструктур, для листов всех рассматриваемых тол-

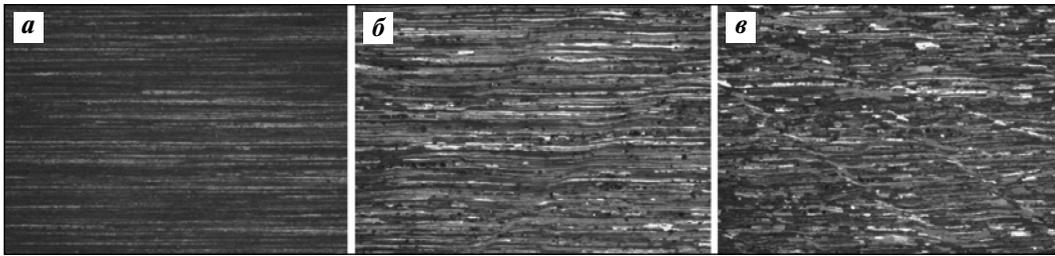


Рис. 1. Микроструктура листов толщиной $h = 7,3$ мм (а), 4,8 мм (б) и 1,8 мм (в)
Увеличение $100\times$

щин характерна деформированная волокнистая структура с вытянутыми вдоль направления прокатки зернами. Также можно наблюдать, как при холодной прокатке формируются полосы сдвига (скольжения), интенсивность которых увеличивается с ростом степени деформации.

В ходе анализа полюсных фигур (рис. 2) и преимущественных ориентировок (см. таблицу) выявля-

но увеличение объемных долей ориентировок прокатки (типа латуни — медленное, а типа S — более быстрое) с ростом суммарной степени деформации холодной прокатки. Ориентировки рекристаллизации (типа R) присутствуют в небольших количествах лишь после горячей прокатки. Объемная доля бестектурной составляющей уменьшается с увеличением суммарной деформации.

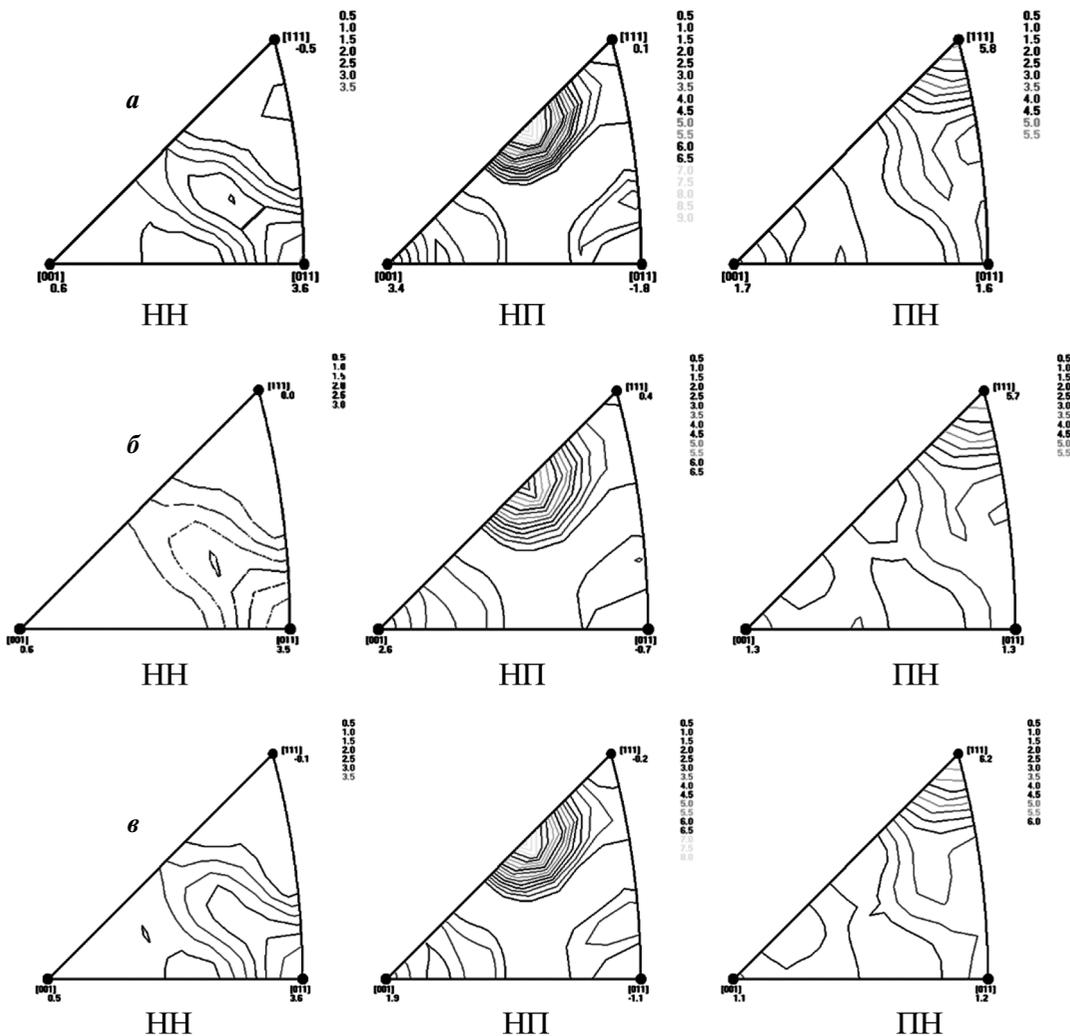


Рис. 2. Обратные полюсные фигуры для листов толщиной $h = 7,3$ мм (а), 4,8 мм (б) и 1,8 мм (в)

Преимущественные идеальные кристаллографические ориентировки листов из сплава 1420

Кристаллографическая ориентировка	Углы Эйлера			Объемная доля
	φ_1	Φ	φ_2	
Горячекатаный лист, $h = 7,3$ мм				
S_2'' (591)[1–12]	56	82	30	0,33
B_S (110)[1–12]	55	90	45	0,24
B_S (011)[2–11]	35	45	0	0,09
(765)[1–21]	27	62	50	0,07
R'' (358)[1–21]	39	35	30	0,06
B_{SRX}' (392)[7–37]	44	77	15	0,03
P' (110)[7–73]	18	90	45	0,03
Бестекстурная составляющая				0,15
Холоднокатаный лист, $h = 4,8$ мм				
S_2'' (186)[2–11]	29	54	10	0,30
B_S (110)[1–12]	55	90	45	0,24
S_2'' (592)[1–12]	56	80	30	0,17
B_S' (034)[2–11]	35	39	0	0,12
Cu'' (449)[–5–75]	85	30	45	0,10
Бестекстурная составляющая				0,07
Холоднокатаный лист, $h = 1,8$ мм				
S_2'' (681)[1–12]	55	82	35	0,43
B_S (011)[2–11]	35	45	0	0,37
S_1'' (385)[8–53]	22	58	20	0,13
Бестекстурная составляющая				0,07

Как видно из приведенных на рис. 3 результатов испытаний на растяжение, все исследуемые образцы характеризуются значительной анизотропией механических свойств. Наибольшую пластичность имеют образцы, вырезанные под углом 45° к направлению прокатки. Относительно равномерными свойствами обладает горячекатаный образец. Наибольшая плоскостная анизотропия относительного удлинения образцов толщиной 1,8 мм объясняется наличием полос сдвига, представляющих собой места локализованной деформации [6].

Коэффициенты поперечной деформации исследуемых образцов находятся в диапазоне 0,30–0,70, что характерно для алюминиевых сплавов в целом [10]. Как видно из результатов механических испытаний, все они характеризуются максимальным показателем μ_{ij} под углом 45° к направлению прокатки, т.е. характер анизотропии свойств, сформированный на стадии горячей прокатки, не

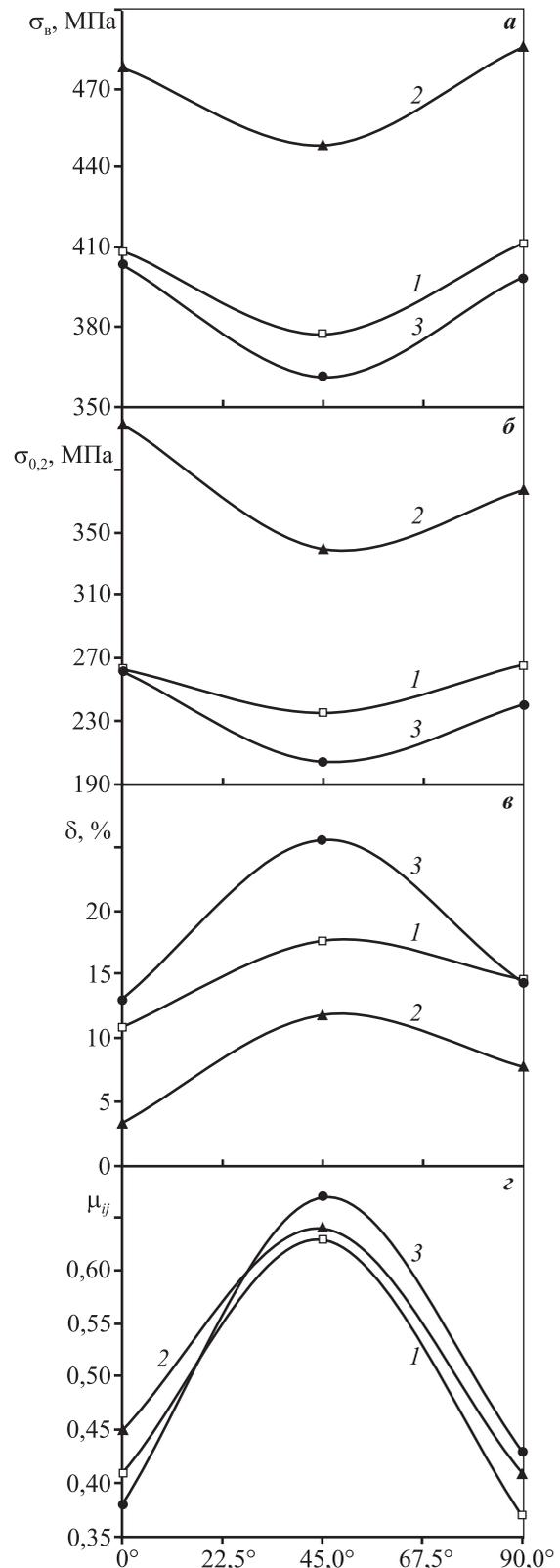


Рис. 3. Зависимость временного сопротивления разрыву (**а**), предела текучести (**б**), относительного удлинения (**в**) и коэффициентов поперечной деформации (**г**) от направления в плоскости листа $1 - h = 7,3$ мм; $2 - 4,8$ мм; $3 - 1,8$ мм

изменяется в процессе холодной прокатки, а только усугубляется. Это объясняется увеличением доли текстуры деформации с повышением степени обжатия (см. таблицу).

Заключение

На всех этапах прокатки листы из сплава 1420 за счет сохранения нерекристаллизованной структуры обладают острой текстурой деформации, которая определяет анизотропию свойств с максимумом показателя μ_{ij} под углом 45° к направлению прокатки. При этом выявлена четкая тенденция увеличения объемной доли ориентировок деформационного типа за счет уменьшения объемной доли ориентировок рекристаллизации и бестекстурной составляющей с ростом суммарных деформаций холодной прокатки.

Для уменьшения доли текстуры деформации и снижения анизотропии свойств в листах из сплава 1420 необходимо в первую очередь обеспечить протекание процессов рекристаллизации на стадии горячей прокатки с целью получения рекристаллизованной горячекатаной заготовки для последующей холодной прокатки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-48-630828 p_a.

Литература

1. Гуреева М.А., Грушко О.Е., Овчинников В.В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. No. 3. С. 27—41.
2. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970—2000 и 2001—2015 гг. // МиТОМ. 2001. No. 1. С. 5—9.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник РАН. 2012. Т. 82. No. 6. С. 520.
4. Wanhill R.J.H. Status and prospects for aluminium-lithium alloys in aircraft structures // Int. J. Fatigue. 1994. Vol. 16(1). P. 3—20.
5. Хохлатова Л.В., Колобнев Н.И., Оглодков М.С., Михайлов Е.Д. Алюминиевые сплавы для самолетостроения // Металлург. 2012. No. 5. С. 31—35.
6. Колобнев Н.И., Хохлатова Л.В., Антипов В.В. Перспективные алюминиевые сплавы для самолетных конструкций // Технология легких сплавов. 2007. No. 2. С. 35—38.
7. Elagin V.I., Zakharov V.V. Modern Al—Li alloys and prospects of their development // Metal Sci. Heat Treatment. 2013. Vol. 55. P. 184—190.
8. Il'in A.A., Zakharov V.V., Betsofen M.S., Osintsev O.E., Rostova T.D. Texture and anisotropy of the mechanical properties of an Al—Mg—Li—Zn—Sc—Zr alloy // Russ. Metallurgy. 2008. No. 5. P. 406—412.
9. Rioja R., Liu J. The evolution of Al—Li base products for aerospace and space applications // Metal. Mater. Trans. 2012. Vol. 43A. P. 3325—3337.
10. Гречников Ф.В. Деформирование анизотропных материалов (резервы интенсификации). М.: Машиностроение, 1998.
11. Гречников Ф.В., Ерисов Я.А., Арьшенский Е.В. Проектирование технологических режимов прокатки листов и лент для вытяжки изделий с минимальным фестонообразованием // Вестник СамГТУ (НИУ). 2011. No. 2 (26). С. 158—167.
12. Aryshenskii E.V., Aryshenskii V.Y., Grechnikova A.F., Beglov E.D. Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities // Metal Sci. Heat Treatment. 2014. Vol. 56. Iss. 7-8. P. 347—352.
13. Aryshenskii E.V., Serebryany V.N., Tepterev M.S., Grechnikova A.F. Study of the laws of texture formation in the alloy 8011 during cold rolling and annealing // Phys. Metal Metallograph. 2015. Vol. 116. Iss. 9. P. 925—931.
14. Оглодков М.С., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А. Влияние термомеханической обработки на свойства и структуру сплава системы Al—Cu—Mg—Li—Zn // Авиационные материалы и технологии. 2010. No. 4. С. 7—11.
15. Hales S.J., Hafley R.A. Texture and anisotropy in Al-Li alloy 2195 plate and near-net-shape extrusions // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 257. No. 1. P. 153—164.
16. Сетюков О.А., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С. Влияние кристаллографических ориентировок на свойства плит из Al—Li сплавов В-1461 и 1424 // Технология легких сплавов. 2010. No. 1. С. 100—106.
17. Клочкова Ю.Ю., Грушко О.Е., Ланцова Л.П., Бурляева И.П. Освоение в промышленном производстве полуфабрикатов из перспективного алюминий-литиевого сплава В-1469 // Авиационные материалы и технологии. 2011. No. 1. С. 8-12.
18. Mizera J., Driver J.H., Jezierska E., Kurzydowski K.J. Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminum-lithium alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 212. No. 1. P. 94—101.
19. Choia S.-H., Barlata F. Prediction of macroscopic aniso-

- ropy in rolled aluminum-lithium sheet // Scripta Mater. 1999. Vol. 41. No. 9. P. 981–987.
20. Фридляндер И.Н., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Рендикс К., Темпус Г. Развитие термически стабильного алюминиево-литиевого сплава 1424 для применения в сварном фюзеляже // МиТОМ. 2002. No. 1. С. 3–7.
 21. Милевская Т.В., Рушиц С.В., Ткаченко Е.А., Антонов С.М. Деформационное поведение высокопрочных алюминиевых сплавов в условиях горячей деформации // Авиационные материалы и технологии. 2015. No. 2 (35). С. 3–9.
 22. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Лукина Е.А., Бер Л.Б. Снижение анизотропии в листах Al–Mg–Li–Zn-сплава 1424 // Цвет. металлы. 2013. No. 3 (843). С. 78–81.
 23. Фридляндер И.Н., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А., Колесникова О.К. Конструкционный сплав 1424 пониженной плотности системы Al–Mg–Li–Zr–Sc для сварных и клепаных конструкций авиакосмической техники // Технология легких сплавов. 2002. No. 4. С. 20–23.
 24. Хохлатова Л.Б., Лукин В.И., Колобнев Н.И., Иода Е.Н., Базескин А.В., Лавренчук В.П., Кошкин В.В., Мезенцева Е.А. Перспективный алюминиево-литиевый сплав 1424 для сварных конструкций изделий авиакосмической техники // Сварочное пр-во. 2009. No. 3. С. 7–10.
 25. Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Оглодков М.С. Влияние режимов изготовления листов из сплава в-1461 на кристаллографию структуры и анизотропию свойств // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 36–42.
 26. Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A. Study on improving the cold-forming property of Al–Mg–Li alloy 01420 // Adv. Perform. Mater. 1997. Vol. 4. P. 105–114.
 27. Курских Ю.А., Москвичев Г.Г., Грушко О.Е., Винокуров Н.Д., Смаковская А.В. Исследование склонности сплава 01420 к образованию расслоений // Алюминиевые сплавы и специальные материалы: Тр. ВИАМ. Вып. 10. 1977. С. 13–15.
 28. Фридляндер И.И., Шамрай В.Ф., Ширяева Н.В. Фазовый состав и механические свойства сплавов алюминия с магнием и литием // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. No. 2. С. 153–156.
 29. Федорова А.В., Москвичев Г.Г., Кондрашева Л.Н. Причины низкой технологичности сплава 01420 при прокатке и пути их устранения // Алюминиевые сплавы и специальные материалы: Тр. ВИАМ. Вып. 10. 1977. С. 16–18.
 30. Grechnikov F.V., Erisov Ya.A. Virtual material model with the given crystallographic orientation of the structure // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 684. P. 134–142.
 31. Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Surudin S.V. Yield function of the orthotropic material considering the crystallographic texture // Struct. Eng. Mech. 2016. Vol. 58. Iss. 4. P. 677–687.

References

1. Gureeva M.A., Grushko O.E., Ovchinnikov V.V. Svarivaemye alyuminievye splavy v konstruktsiyakh transportnykh sredstv [Welded aluminium alloys in the construction of vehicles]. Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii. 2009. No. 3. P. 27–41.
2. Fridlyander I.N. Alyuminievye splavy v letatel'nykh apparatakh v periody 1970–2000 i 2001–2015 gg. [Aluminum alloys in aircraft in periods of 1970–2000 and 2001–2015]. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2001. No. 1. С. 5–9.
3. Kablov E.N. Materialy i khimicheskie tekhnologii dlya aviatsionnoi tekhniki [Materials and chemical technologies for aircraft engineering]. Vestnik Rossiiskoi akademii nauk. 2012. Vol. 82. No. 6. P. 520.
4. Wanhill R.J.H. Status and prospects for aluminium-lithium alloys in aircraft structures. Int. J. Fatigue. 1994. Vol. 16(1). P. 3–20.
5. Khokhlatova L.V., Kolobnev N.I., Oglodkov M.S., Mikhailov E.D. Alyuminievye splavy dlya samoletostroeniya [Aluminum alloys for aircraft construction]. Metallurg. 2012. No. 5. P. 31–35.
6. Kolobnev N.I., Khokhlatova L.V., Antipov V.V. Perspektivnye alyuminievye splavy dlya samoletnykh konstrukt-sii [Perspective aluminum alloys for aircraft structures]. Tekhnologiya legkikh splavov. 2007. No. 2. P. 35–38.
7. Elagin V.I., Zakharov V.V. Modern Al–Li alloys and prospects of their development. Metal Sci. Heat Treatment. 2013. Vol. 55. P. 184–190.
8. P'in A.A., Zakharov V.V., Betsofen M.S., Osintsev O.E., Ros-tova T.D. Texture and anisotropy of the mechanical properties of an Al–Mg–Li–Zn–Sc–Zr alloy. Russ. Metallurgy. 2008. No. 5. P. 406–412.
9. Rioja R., Liu J. The evolution of Al–Li base products for aerospace and space applications. Metal. Mater. Trans. 2012. Vol. 43A. P. 3325–3337.
10. Grechnikov F.V. Deformirovanie anizotropnykh materialov (rezervy intensivatsii) [Deformation of anisotropic materials (reserves of intensification)]. Moscow: Mashinostroenie. 1998.
11. Grechnikov F.V., Erisov Ya.A., Aryshenskii E.V. Proektirovanie tekhnologicheskikh rezhimov prokatki listov i lent dlya vytyazhki izdelii s minimal'nyim festonoobrazovaniem [Designing of technological modes for rolling sheets and tapes for drawing products with minimal fes-

- ton formation]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta*. 2011. No. 2 (26). P. 158–167.
12. *Aryshenskii E.V., Aryshenskii V.Y., Grechnikova A.F., Beglov E.D.* Evolution of texture and microstructure in the production of sheets and ribbons from aluminum alloy 5182 in modern rolling facilities. *Metal Sci. Heat Treatment*. 2014. Vol. 56. Iss. 7-8. P. 347–352.
 13. *Aryshenskii E.V., Serebryany V.N., Tepterev M.S., Grechnikova A.F.* Study of the laws of texture formation in the alloy 8011 during cold rolling and annealing. *Phys. Metal Metallograph*. 2015. Vol. 116. Iss. 9. P. 925–931.
 14. *Oglodkov M.S., Khokhlatova L.B., Kolobnev N.I., Alekseev A.A., Lukina E.A.* Vliyanie termomekhanicheskoi obrabotki na svoistva i strukturu splava sistemy Al–Cu–Mg–Li–Zn [The effect of thermomechanical processing on the properties and structure of alloy Al–Cu–Mg–Li–Zn]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2010. No. 4. P. 7–11.
 15. *Hales S.J., Hafley R.A.* Texture and anisotropy in Al–Li alloy 2195 plate and near-net-shape extrusions. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 257. No. 1. P. 153–164.
 16. *Setyukov O.A., Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S.* Vliyanie kristallograficheskikh orientirovok na svoistva plit iz Al–Li splavov V-1461 i 1424 [Influence of crystallographic orientations on the properties of plates of Al–Li alloys V-1461 and 1424]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010. No. 1. P. 100–106.
 17. *Klochkova Yu.Yu., Grushko O.E., Lantsova L.P., Burlyaeva I.P.* Osvoenie v promyshlennom proizvodstve polufabrikatov iz perspektivnogo alyuminiiliteviyogo splava V-1469 [The development in industrial production of semi-finished products from advanced Al–Li alloy V-1469]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2011. No. 1. P. 8–12.
 18. *Mizeraa J., Drivera J.H., Jezierskab E., Kurzydowski K.J.* Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminum–lithium alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 1996. Vol. 212. No. 1. P. 94–101.
 19. *Choia S.-H., Barlata F.* Prediction of macroscopic anisotropy in rolled aluminum–lithium sheet. *Scripta Mater*. 1999. Vol. 41. No. 9. P. 981–987.
 20. *Fridlyander I.N., Hohlatova L.B., Kolobnev N.I., Rendiks K., Tempus G.* Razvitie termicheski stabil'nogo alyuminievo-liteviyogo splava 1424 dlya primeneniya v svarnom fyuzelyazhe. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2002. No. 1. P. 3–7.
 21. *Milevskaya T.V., Rushits S.V., Tkachenko E.A., Antonov S.M.* Deformatsionnoe povedenie vysokoprochnykh alyuminievykh splavov v usloviyakh goryachei deformatsii [Deformation behavior of high-strength aluminum alloys under conditions of hot deformation]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2015. No. 2 (35). P. 3–9.
 22. *Хохлатова Л.В., Колобнев Н.И., Лукина Е.А., Бер Л.В.* Snizhenie anizotropii v listakh Al–Mg–Li–Zn-splava 1424 [Reduction of anisotropy in Al–Mg–Li–Zn-alloy sheets 1424]. *Tsvet. metallurgy*. 2013. No. 3 (843). P. 78–81.
 23. *Fridlyander I.N., Khokhlatova L.B., Kolobnev N.I., Alekseev A.A., Lukina E.A., Kolesnikova O.K.* Konstruktsionnyi splav 1424 ponizhennoi plotnosti sistemy Al–Mg–Li–Zr–Sc dlya svarnykh i klepanykh konstruktsii aviakosmicheskoi tekhniki [Constructional alloy 1424 of reduced density of the Al–Mg–Li–Zr–Sc system for welded and riveted structures of aerospace engineering]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2002. No. 4. P. 20–23.
 24. *Khokhlatova L.B., Lukin V.I., Kolobnev N.I., Ioda E.N., Bazeskin A.V., Lavpenchuk V.P., Koshkin V.V., Mezentseva E.A.* Perspektivnyi alyuminievo-liteviy splav 1424 dlya svarnykh konstruktsii izdelii aviakosmicheskoi tekhniki [Prospective aluminum–lithium alloy 1424 for welded structures of aerospace products]. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2009. No. 3. P. 7–10.
 25. *Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Oglodkov M.S.* Vliyanie rezhimov izgotovleniya listov iz splava v-1461 na kristallografiyu struktury i anizotropiyu svoistv [The influence of the production modes of sheets of the alloy V-1461 on the crystallography of the structure and the anisotropy of the properties]. *Izvestiya vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 36–42.
 26. *Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A.* Study on improving the cold-forming property of Al–Mg–Li alloy 01420. *Adv. Perform. Mater*. 1997. Vol. 4. P. 105–114.
 27. *Kursikov Yu.A., Moskvichev G.G., Grushko O.E., Vinokurov N.D., Smakovskaya A.V.* Issledovanie sklonnosti splava 01420 k obrazovaniyu rassloenii [Study of the propensity of the alloy 01420 to form bundles]. In: *Alyuminievye splavy i spetsial'nye materialy: Trudy VIAM*. 1977. No. 10. P. 13–15.
 28. *Fridlyander N.I., Shamrai V.F., Shiryayeva N.V.* Fazovyi sostav i mekhanicheskie svoistva splavov alyuminiya s magniym i litiem [Phase composition and mechanical properties of aluminum alloys with magnesium and lithium]. *Izv. AN SSSR. Metallurgy*. 1965. No. 2. P. 153–156.
 29. *Fedorova A.V., Moskvichev G.G., Kondrasheva L.N.* Prichiny nizkoi tekhnologichnosti splava 01420 pri prokatke i puti ikh ustraneniya [The reasons for the low processability of the 01420 alloy during rolling and the way to eliminate them]. *Alyuminievye splavy i spetsial'nye materialy: Trudy VIAM*. 1977. No. 10. P. 16–18.
 30. *Grechnikov F.V., Erisov Ya.A.* Virtual material model with the given crystallographic orientation of the structure. *Key Eng. Mater*. 2016. Vol. 684. P. 134–142.
 31. *Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Surudin S.V.* Yield function of the orthotropic material considering the crystallographic texture. *Struct. Eng. Mech*. 2016. Vol. 58. Iss. 4. P. 677–687.

Belov N.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr. 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Naumova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), Lead engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: jan73@mail.ru.

Doroshenko V.V. – Graduate student, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

Avxentieva N.N. – Senior teacher, Department of mathematics, NUST «MISIS». E-mail: an.ntl@yandex.ru.

Citation: *Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Avxentieva N.N. Sovmestnoe vliyanie kal'tsiya i kremniya na fazovyi sostav i strukturu splava Al–10%Mg. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 6. P. 53–62.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-53-62.

Введение

Алюминиево-магниево-кремниевые сплавы (магналии) широко используются в различных изделиях автотранспорта, судостроения, ракетной техники и других важнейших отраслях промышленности. Среди их многих достоинств (в частности, высокой пластичности, свариваемости и др.) особо следует отметить пониженную плотность и высокую коррозионную стойкость. Это термически не упрочняемые сплавы, однако при высоких концентрациях магния (около 10 %¹, что отвечает сплаву марки АМг10) за счет упрочнения алюминиевого твердого раствора (Al) временное сопротивление на разрыв в закаленном состоянии достигает $\sigma_B = 350\text{--}400$ МПа [1, 2].

Для улучшения других характеристик целесообразно легировать магналии такими элементами, которые бы сохраняли низкую плотность и высокую коррозионную стойкость. Одним из них является кремний, что нашло отражение в ряде марочных сплавов (например, АМг5К), в которых его содержание может достигать 1,5–2,0 % [1–6]. Кремний образует с магнием фазу Mg_2Si , плотность которой составляет всего 1,88 г/см³ [7–9]. В ряде работ предложены сплавы на основе эвтектики (Al) + Mg_2Si , имеющие структуру, характерную для композитов [10, 11].

Среди других потенциальных легирующих элементов, по нашему мнению, следует обратить внимание на кальций. В последние годы появилось много публикаций, в которых кальций рассматривается как легирующий компонент в сплавах на основе магния [12–14], но применительно к алюминиевым сплавам этот элемент еще не нашел должного применения.

Диаграмма Al–Ca, как и Al–Si, имеет эвтектический тип [7, 15, 16]. В равновесии с (Al) находится

соединение Al_4Ca , но в отличие от кремния кальций не образует фаз с магнием (в области, богатой алюминием). Однако в тройной системе Al–Ca–Si имеется соединение Al_2CaSi_2 [7, 15, 17], что не позволяет однозначно предположить распределение Ca и Si между тремя возможными фазами: Al_4Ca , Mg_2Si и Al_2CaSi_2 .

Таким образом, для оценки целесообразности совместного легирования Al–Mg-сплавов добавками кальция и кремния требуется анализ системы Al–Ca–Mg–Si. Из-за отсутствия сведений о строении фазовой диаграммы этой четверной системы и свойствах сплавов на ее основе были определены цели данной работы:

- с использованием расчетных и экспериментальных методов построить фрагменты фазовой диаграммы системы Al–Ca–Mg–Si в области алюминиево-магниево-кремниевых сплавов;
- изучить влияние добавок кальция и кремния на структуру сплава Al–10%Mg и обосновать оптимальные концентрации этих элементов;
- оценить плотность, коррозионные свойства и твердость выбранного сплава и сравнить их с характеристиками марочного сплава АМг10.

Расчет фазового состава сплавов системы Al–Ca–Mg–Si

Для расчета фазового состава рассматриваемой четырехкомпонентной системы в данной работе использовали программу Thermo-Calc (версия TCW5). База данных TTAL5 предназначена для расчета фазового состава многокомпонентных сплавов на основе алюминия и содержит термодинамические величины всех химических элементов исследуемой четверной системы и ожидаемых фаз: Al_3Mg_2 , Al_4Ca , Mg_2Si , Al_2CaSi_2 , (Si) [18].

Исходя из того, что первичные кристаллы вторых фаз заведомо нежелательны, на первом этапе рассчитывали проекцию ликвидуса данной чет-

¹ Здесь и далее, если не указано иное, составы приводятся в мас.%.

верной системы при содержании 10 % Mg. Из рис. 1 видно, что большую часть рассчитанного концентрационного диапазона занимает область первичной кристаллизации фазы Al_2CaSi_2 . Даже при высокой концентрации кальция достаточно 1 % Si для того, чтобы именно это тройное соединение (а не Al_4Ca) кристаллизовалось в первую очередь. Области первичной кристаллизации двойных соединений Al_4Ca и Mg_2Si весьма узки и располагаются вблизи сторон, отвечающих соответствующим тройным системам ($Al-Ca-Mg$ и $Al-Mg-Si$).

Общее представление о характере кристаллизации четверных сплавов дает политермическое сечение, рассчитанное при содержаниях 10 % Mg и 84 % Al. Из рис. 2, а видно, что в большинстве сплавов данного разреза (в которых суммарное содержание Ca и Si постоянно и составляет 6 %) кристаллизация начинается с образования соединения Al_2CaSi_2 . При концентрациях 3 % Ca и 3 % Si температура ликвидуса превышает 650 °C, что существенно выше по сравнению с граничными тройными сплавами $Al-10\%Mg-6\%Si$ и $Al-10\%Mg-6\%Ca$. В центральной области разреза имеется горизонталь, которая отвечает инвариантной перитектической реакции



В сплавах с избытком кремния эта реакция заканчивается исчезновением жидкой фазы, т.е.

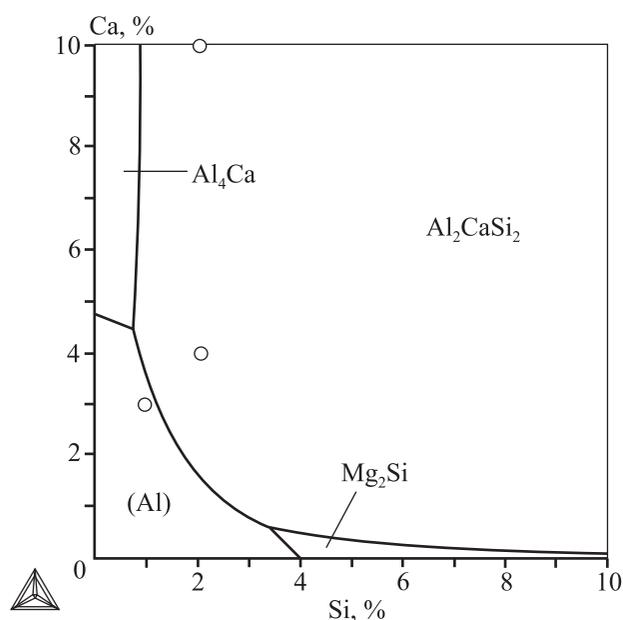
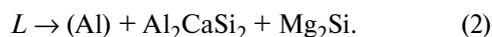


Рис. 1. Проекция ликвидуса системы $Al-Ca-Mg-Si$ при содержании 10 % Mg

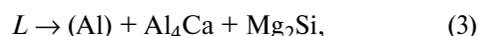
Указано положение сплавов $Al_{10}Mg_{10}Ca_2Si$, $Al_{10}Mg_4Ca_2Si$ и $Al_{10}Mg_3Ca_1Si$

такие сплавы завершают кристаллизацию в четырехфазной области $(Al) + Al_4Ca + Mg_2Si + Al_2CaSi_2$. В сплавах с малым количеством кальция кристаллизация завершается по моновариантной эвтектической реакции



При этом температура солидуса в данной части политермического разреза имеет максимум (рис. 2, б), что свидетельствует о неинвариантном характере этой реакции (для сплава, отвечающего точке максимума) и позволяет предположить наличие квазитройного сечения $Al-Al_2CaSi_2-Mg_2Si$ в системе $Al-Ca-Mg-Si$. Подобные ситуации характерны для некоторых других четверных систем на основе алюминия, например $Al-Cu-Mg-Si$ и $Al-Fe-Mg-Si$ [1, 7, 8].

В сплавах с избытком кальция в результате неинвариантной перитектической реакции исчезает тройное соединение, а кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции



по завершении которой сплав становится трехфазным. При понижении температуры к этим фазам добавляется соединение Al_3Mg_2 в результате его выделения из (Al) . В сплавах с высоким содержанием магния кристаллизация сплавов рассматриваемой системы должна заканчиваться по неинвариантной эвтектической реакции



Как видно из табл. 1, данная реакция по температуре и составу жидкой фазы близка к эвтектической реакции в двойной системе $Al-Mg$ [1, 3]. Следует также отметить, что уже при добавле-

Таблица 1
Расчетные параметры неинвариантной эвтектической реакции (4) в системе $Al-Ca-Mg-Si$ при $t = 448$ °C

Фаза	Q^* , %	Содержание, мас. %			
		Al	Ca	Mg	Si
L	—	65,86	0,67	33,38	0,08
(Al)	9,18	84,09	0,04	15,87	<0,01
Al_3Mg_2	88,14	63,94	—	36,06	—
Al_4Ca	2,46	72,92	27,08	—	—
Mg_2Si	0,22	—	—	63,38	36,62

* Q — суммарная массовая доля твердых фаз.

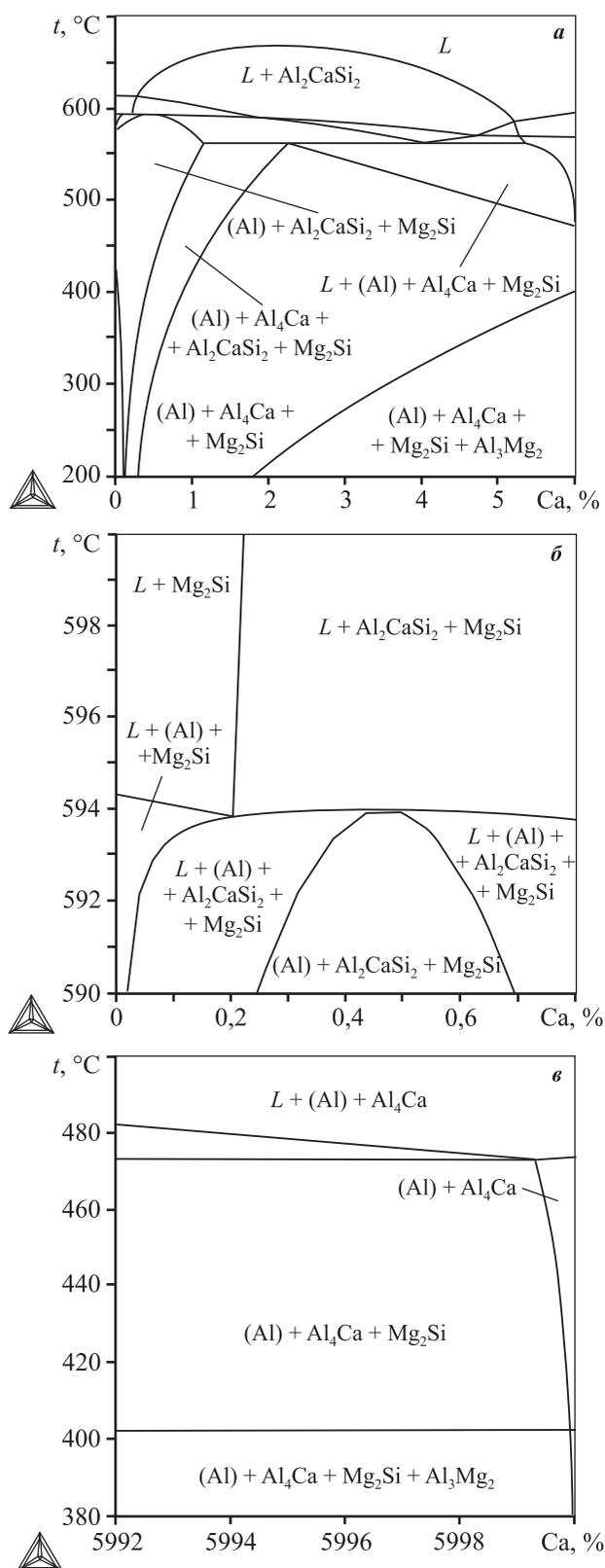


Рис. 2. Политермическое сечение системы Al–Ca–Mg–Si состава: Mg – 10 %, Al – 84 %, Ca + Si = 6 %
 а – общий вид; б и в – участки вблизи сплавов с 6%Si и 6%Ca соответственно

нии ничтожных количеств кремния в граничный тройной сплав Al–10%Mg–6%Ca появляется силицид магния (рис. 2, в), что обусловлено очень низкой растворимостью Si в (Al).

Для количественного анализа фазового состава были рассмотрены 3 сплава этой четверной системы: Al–10%Mg–10%Ca–2%Si, Al–10%Mg–4%Ca–2%Si и Al–10%Mg–3%Ca–1%Si (далее по тексту – Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si и Al10Mg3Ca1Si соответственно). Положение этих сплавов отражено на рис. 1, из которого видно, что первые два сплава попадают в область первичной кристаллизации соединения Al₂CaSi₂, в то время как в тройных сплавах без кремния (но с таким же содержанием кальция) первично должны кристаллизоваться фазы Al₄Ca и (Al) соответственно. В образце Al10Mg3Ca1Si первичные кристаллы Ca- и Si-содержащих фаз не должны образовываться, а сам сплав должен иметь структуру, близкую к эвтектической.

Как видно из табл. 2, расчетные критические температуры рассматриваемых сплавов достаточно сильно различаются между собой. В частности, температуры ликвидуса различаются почти на 150 °C: наиболее высокое ее значение имеет сплав Al10Mg10Ca2Si ($t_L = 729$ °C), а наименьшее – Al10Mg3Ca1Si (583 °C).

Согласно расчету рассматриваемые сплавы имеют одинаковый фазовый состав в твердом состоянии. В частности, как видно из табл. 3, при $t = 200$ °C все отобранные сплавы содержат 4 фазы: (Al), Al₄Ca, Mg₂Si и Al₃Mg₂. Следует отметить, что даже в наименее легированном сплаве Al10Mg3Ca1Si суммарная доля интерметаллидных фаз составляет ~35 об.%, что характерно для композитов [19–22]. В наиболее легированном сплаве Al10Mg10Ca2Si эта доля составляет больше половины. При $t = 440$ °C (как правило, именно это значение отвечает температуре гомогенизации Al–Mg-сплавов [1]) фаза Al₃Mg₂ отсутствует, а

Таблица 2
Расчетные критические температуры сплавов системы Al–Ca–Mg–Si

Сплав	t_L , °C	t_S , °C	Δt , °C	t_{NS} , °C	Δt_{NS} , °C
Al10Mg10Ca2Si	729	486	243	447	282
Al10Mg4Ca2Si	644	521	123	447	197
Al10Mg3Ca1Si	583	505	78	447	136
Al10Mg	609	513	96	450	159

Таблица 3

Расчетные количества фаз в сплавах системы Al–Ca–Mg–Si при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$

Фаза	$^*Q_M^1$	$^{**}Q_V^2$	Содержание, мас.%			
			Al	Ca	Mg	Si
Al10Mg10Ca2Si			78	10	10	2
(Al)	43,46	39,20	96,70	<0,01	3,30	<0,01
Al ₄ Ca	36,93	38,27	72,92	27,08	0	0
Mg ₂ Si	5,46	7,07	0	0	63,38	36,62
Al ₃ Mg ₂	14,15	15,45	63,94	0	36,06	0
Al10Mg4Ca2Si			84	4	10	2
(Al)	67,95	63,36	96,70	<0,01	3,30	<0,01
Al ₄ Ca	14,77	15,85	72,92	27,08	0	0
Mg ₂ Si	5,46	7,32	0	0	63,38	36,62
Al ₃ Mg ₂	11,92	13,48	63,94	0	36,06	0
Al10Mg3Ca1Si			86	3	10	1
(Al)	69,64	65,48	96,70	<0,01	3,30	<0,01
Al ₄ Ca	11,08	11,97	72,92	27,08	0	0
Mg ₂ Si	2,73	3,69	0	0	63,38	36,62
Al ₃ Mg ₂	16,56	18,86	63,94	0	36,06	0

$^*Q_M^1$ – массовая доля фаз, $^{**}Q_V^2$ – объемная доля фаз.

количество фаз Al₄Ca и Mg₂Si почти не меняется (по сравнению с рассмотренным случаем при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$).

Поскольку реальная кристаллизация большинства сплавов, как правило, отличается от равновесной, оценка фазового состава отливки или слитка в литом состоянии требует специальных методик. Одной из наиболее распространенных является модель Sheil–Gulliver, которая реализована в программе Thermo-Calc [18]. На рис. 3 приведены кривые неравновесной кристаллизации, рассчитанные по данной модели для отобранных сплавов.

Согласно рис. 3, б и в, в сплавах Al10Mg10Ca2Si и Al10Mg4Ca2Si первично кристаллизуется соединение Al₂CaSi₂, которое в равновесных условиях должно исчезнуть в ходе перитектической реакции. Но поскольку при реальном затвердевании алюминиевых сплавов перитектические реакции, как правило, не завершаются [1], следует ожидать присутствия первичных кристаллов этого тройного соединения в литой структуре. Из рис. 3 также следует, что кристаллизация всех сплавов, содержащих Ca и Si, должна заканчиваться по пятифазной эвтектической реакции, параметры которой приведены в табл. 1.

Экспериментальные методики

Объектами экспериментального изучения были сплавы Al10Mg10Ca2Si, Al10Mg4Ca2Si, Al10Mg3Ca1Si и Al10Mg, расчетный фазовый состав которых рассмотрен выше (см. табл. 2 и 3). Их выплавляли в силитовой электропечи на основе алюминия А99 (ГОСТ 11069-2001). Магний, кремний и кальций вводили в чистом виде. Температуру расплава поддерживали в пределах 730–750 °С, и с этой температуры расплав заливали в графитовую изложницу, получая плоские отливки размерами 15×60×180 мм. По данным спектрального анализа фактический химический состав оказался достаточно близким к расчетному.

Для металлографических исследований, которые проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3 (СЭМ), были изготовлены шлифы, вырезанные из центральной части слитков. Для их приготовления использовали как механическую, так и электролитическую полировку. Последнюю проводили в электролите, содержащем 6 частей C₂H₅OH, 1 часть HClO₄ и 1 часть глицерина, при напряжении 12 В. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) осуществляли на микроскопе TESCAN, укомплектованном энерго-

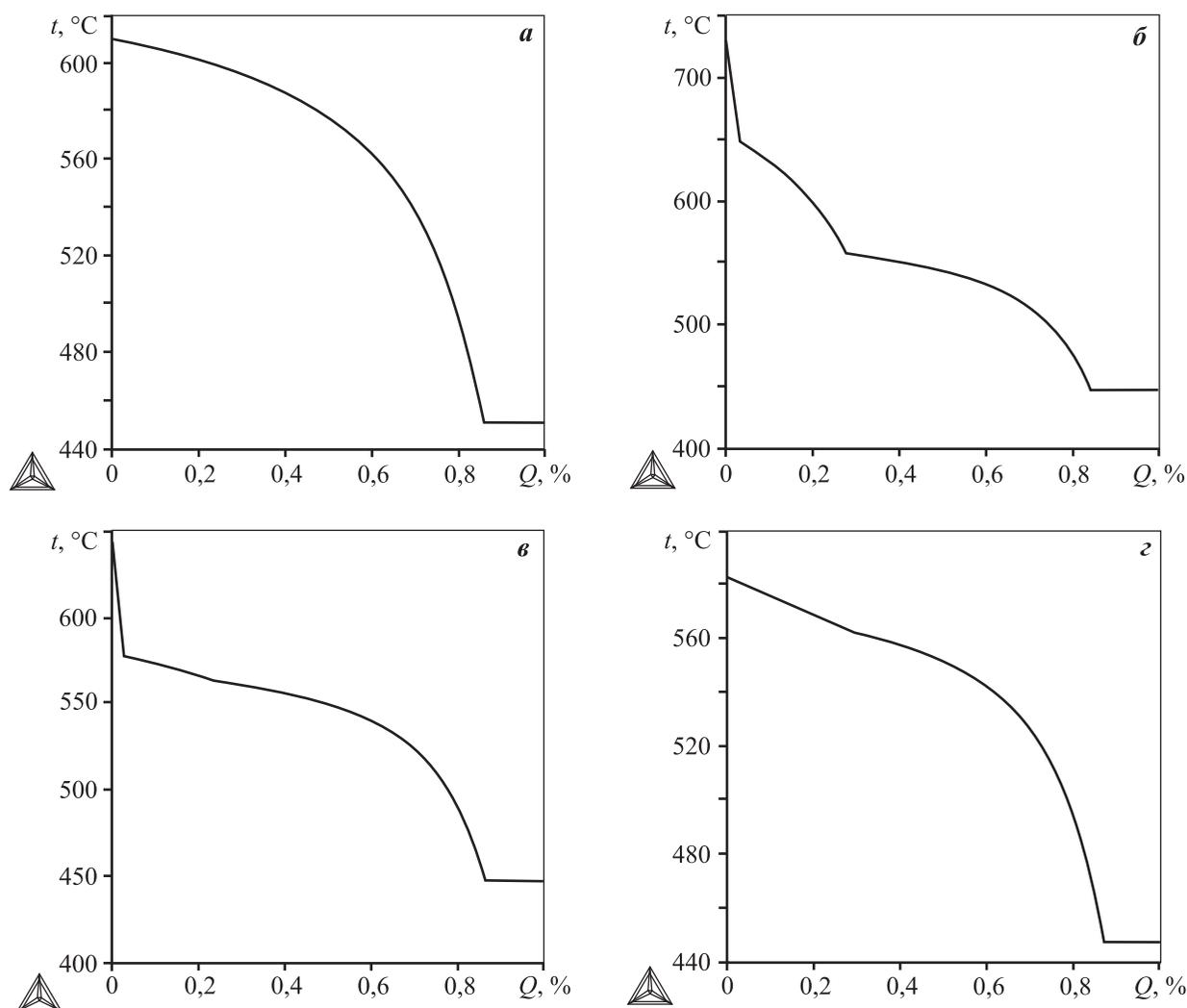


Рис. 3. Расчетные зависимости суммарной массовой доли твердых фаз от температуры в процессе неравновесной кристаллизации сплавов системы Al–Ca–Mg–Si
a – Al10Mg, *б* – Al10Mg10Ca2Si, *в* – Al10Mg4Ca2Si, *з* – Al10Mg3Ca1Si

дисперсионной приставкой-микроанализатором производства «Oxford Instruments» и программным обеспечением Aztec.

Для экспериментального определения критических температур применяли дифференциальный калориметр DSC Setaram Setsys Evolution.

Твердость по Бринеллю измеряли согласно ГОСТ 9012-59 на твердомере WilsonWolpert 930N при следующих параметрах: шарик — 2,5 мм, нагрузка — 306 Н, время выдержки — 30 с.

Испытания на межкристаллитную коррозию проводили по ГОСТ 9.021-74 в смеси растворов 3 % NaCl и 1 % HCl при температуре 20 °C в течение 24 ч. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах марки Wa-2.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Литая структура сплавов Al10Mg10Ca2Si и Al10Mg4Ca2Si характеризуется прежде всего наличием первичных кристаллов, которые обогащены кальцием (рис. 4). Результаты количественного анализа состава этих кристаллов, который проводили на наиболее крупных частицах, показывает, что в образце Al10Mg4Ca2Si они достаточно хорошо отвечают соединению Al_2CaSi_2 (табл. 4), что согласуется с расчетом, согласно которому именно данное тройное соединение кристаллизуется в первую очередь (см. рис. 1 и рис. 3, в). Обнаруженное некоторое количество магния, вероятно, связано с большим содержанием этого элемента в сплаве

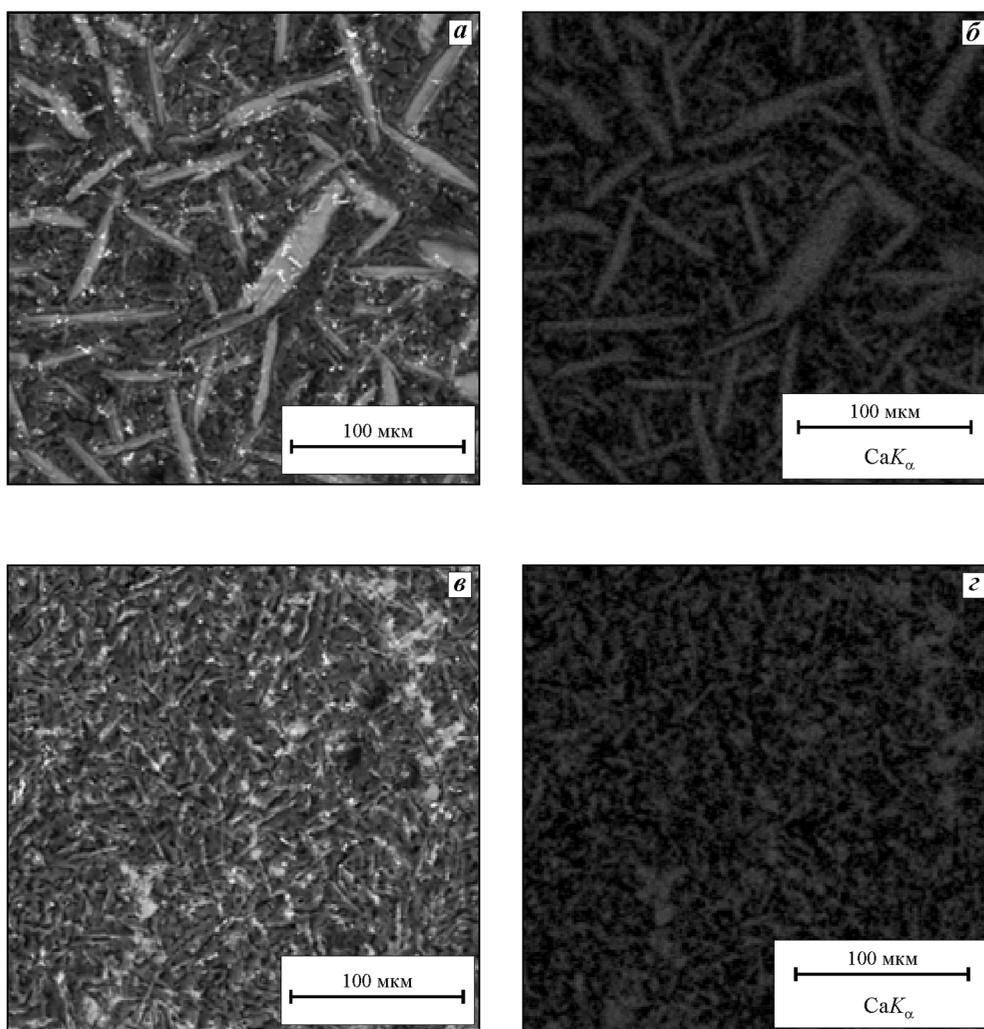


Рис. 4. Первичные кристаллы Ca-содержащих фаз в сплавах $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_2\text{Si}$ (*a, б*) и $\text{Al}_{10}\text{Mg}_4\text{Ca}_2\text{Si}$ (*в, г*)
a и *в* – обратноотраженные электроны (СЭМ); *б* и *г* – распределение кальция (МРСА)

Таблица 4

Состав первичных кристаллов в экспериментальных сплавах

Сплав	Содержание, мас.% (ат.%)				Идентификация фазы
	Mg	Al	Si	Ca	
$\text{Al}_{10}\text{Mg}_4\text{Ca}_2\text{Si}$	0,9 (1,1)	35,8 (39,7)	36,9 (39,4)	26,4 (19,8)	Al_2CaSi_2
$\text{Al}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_2\text{Si}$	2,9 (3,5)	64,5 (71,0)	4,1 (4,3)	28,6 (21,2)	$\text{Al}_4\text{Ca} (+\text{Al}_2\text{CaSi}_2)$

и, как следствие, с «подсветкой» (когда излучение дают атомы магния, которые находятся не в кристаллах соединения Al_2CaSi_2 , а в окружающем их объеме материала).

В образце $\text{Al}_{10}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_2\text{Si}$ состав первичных кристаллов близок к составу двойного алюминида Al_4Ca (20 ат.%). Наличие в нем кремния (~4 %) можно объяснить тем, что кристаллизация этого сплава начинается с образования тройного сое-

динения, содержащего кремний, что вытекает из расчета (см. рис. 1 и рис. 3, б). Максимальное количество первичных кристаллов фазы Al_2CaSi_2 согласно расчету составляет всего 3 %, что в несколько раз меньше, чем количество кристаллов фазы Al_4Ca , которое должно образоваться до выделения (Al). Можно предположить, что кристаллы тройного соединения послужили подложкой для зарождения кристаллов двойного алюми-

Таблица 5
Свойства экспериментальных сплавов*

Сплав	ρ , г/см ³	Δm , %	НВ	t_L , °С	t_S , °С
Al10Mg10Ca2Si	2,24	4,5	150	—	515
Al10Mg4Ca2Si	2,33	1,4	117	647	508
Al10Mg3Ca1Si	2,54	1,1	119	573	500
Al10Mg	2,54	1,0	97	607	511

*Режим Т4 (нагрев при $t = 440$ °С в течение 3 ч с последующей закалкой в воде).

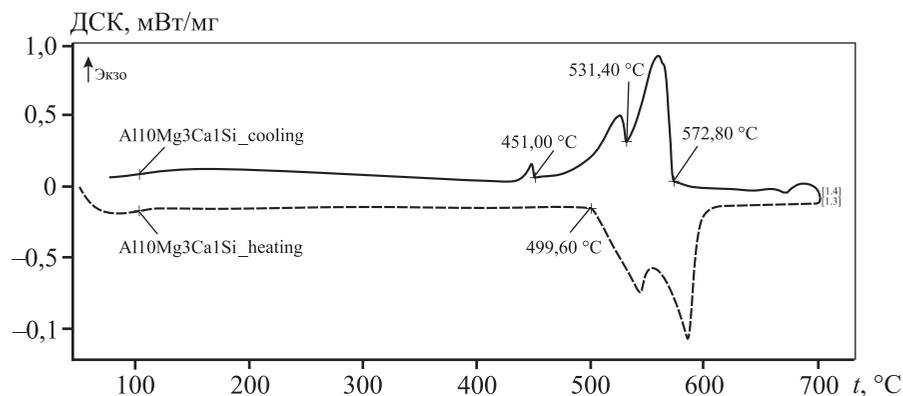


Рис. 5. Кривые нагрева и охлаждения сплава Al10Mg3Ca1Si

да. В равновесных условиях тройное соединение должно исчезнуть в результате перитектической реакции (1), но из-за ее неполного протекания в реальных условиях затвердевания сформировались конгломераты двух фаз, и именно их состав отвечает приведенному в табл. 4.

Температуры ликвидуса и солидуса, указанные в табл. 5, свидетельствуют о хорошем соответствии результатам расчета (см. табл. 2). В частности, во всех сплавах на кривых нагрева—охлаждения выявляется пик при $t \sim 450$ °С (см. рис. 5), что отвечает температуре неравновесного солидуса (см. рис. 3) и инвариантной эвтектической реакции (4) (см. табл. 1). В сплаве Al10Mg3Ca1Si, структура которого близка к эвтектической, первичные кристаллы Ca- и Si-содержащих фаз не обнаружены (рис. 6), что согласуется с результатами расчета фазового состава (см. рис. 1 и рис. 3, з). Этот сплав имеет такие же плотность (ρ) и коррозионную стойкость (Δm), как и базовый сплав, но существенно превосходит его по твердости (см. табл. 5). Наличие значительного количества эвтектических частиц Ca- и Si-содержащих фаз (по расчету, около 15 об.%) предполагает возможность повышения литейных свойств и твердости, которых нельзя достичь на сплавах типа АМг10. В образце

Al10Mg10Ca2Si, в котором количество интерметаллидов наибольшее (см. табл. 3), а плотность наименьшая (см. табл. 5), из-за значительного содержания первичных кристаллов следует ожидать повышенной хрупкости.

Таким образом, систему Al—Ca—Mg—Si (прежде всего, область около сплава Al10Mg3Ca1Si) можно считать вполне подходящей для разработ-

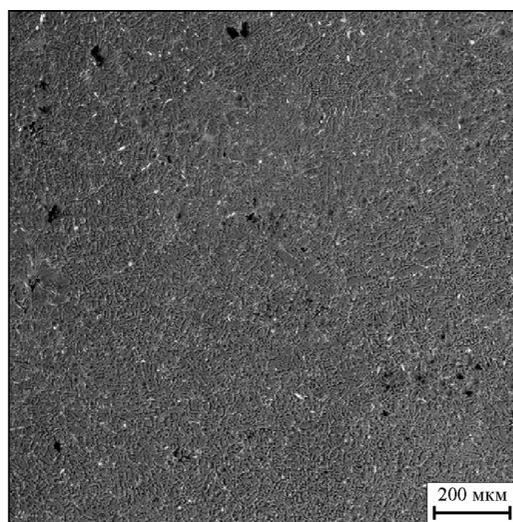


Рис. 6. Микроструктура сплава Al10Mg3Ca1Si (СЭМ)

ки на ее основе легких коррозионных материалов, имеющих структуру типа «эвтектического композита».

Заключение

С использованием расчета в программе Thermo-Calc изучены фазовые превращения в системе Al—Ca—Mg—Si в области алюминиево-магниевых сплавов.

Показано, что добавление кальция и кремния в сплав Al—10%Mg может приводить к образованию первичных кристаллов фаз Al_2CaSi_2 , Al_4Ca и Mg_2Si . При этом формирование тройного соединения наиболее вероятно.

Показано, что в четверных сплавах с повышенным содержанием магния кристаллизация заканчивается по нонвариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Mg_2Si + Al_3Mg_2$, которая по температуре и составу жидкой фазы близка реакции $L \rightarrow (Al) + Al_3Mg_2$ из двойной системы Al—Mg.

Установлено, что добавление около 3 % Ca и 1 % Si в базовый сплав Al—10%Mg приводит к формированию эвтектической структуры, в которой суммарная доля Ca- и Si-содержащих фаз составляет около 15 об.%. При этом происходит увеличение твердости при сохранении плотности и коррозионной стойкости.

Работа проведена при поддержке гранта РНФ 14-19-00632П (эксперимент) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-9899.2016.8 (расчетная часть)

Литература

1. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС. 2005.
2. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum alloy castings: Properties, processes, and applications. Materials Park, ASM International, 2004.
3. Nagaumi H., Suvanchai P., Okane T., Umeda T. Mechanical properties of high strength Al—Mg—Si alloy during solidification // Mater. Trans. 2006. Vol. 47. No. 12. P. 2918—2924.
4. Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al—Mg—Si alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 556. P. 824—833.
5. Roven H.J., Liu M., Werenskiold J.C. Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al—Mg—Si aluminium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 483—484. No. 1-2. P. 54—58.
6. Cerri E., Leo P. Influence of severe plastic deformation on aging of Al—Mg—Si alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 410—411. P. 226—229.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979.
8. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: ИД «МИСиС», 2010.
9. Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. / Под ред. Хэтча Дж.Е. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989.
10. Ji S., Yang W., Gao F., Watson D., Fan Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al—Mg—Si—Mn and Al—Mg—Si diecast alloys // Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 564. P. 130—139
11. Fatemi-Jahromi F., Emamy M. An investigation into high temperature tensile behavior of hot-extruded Al—15wt%Mg₂Si composite with Cu—P addition // Manufactur. Sci. Technol. 2015. Vol. 3(4). P. 160—169.
12. Kim, W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
13. Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G. Experimental investigation of the Mg—Al—Ca system // J. Alloys and Compd. 2007. Vol. 436. P. 131—141.
14. Janz A., Gröbner J., Cao H., Zhu J., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg—Al—Ca system // Acta Mater. 2009. P. 682—694.
15. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: Новые системы легирования. М.: Руда и Металлы, 2016.
16. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures // Z. Metallkd. 2001. Bd. 92(8). S. 946—952.
17. Petzow G., Effenberg G. (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
18. База данных для расчета фазовых диаграмм. www.thermocalc.com (дата обращения 06.10.2017).
19. Курганова Ю. А., Колмаков А.Г. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: Учеб. пос. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2015.
20. Белов Н.А., Наумова Е.А. Перспективы создания конструкционных литейных сплавов эвтектического типа на основе системы Al—Ce—Ni // Металлы. 1996. No. 6. С. 146—152.
21. Белов Н.А., Хван А.В. Структура и механические свойства эвтектических композитов на основе системы Al—Ce—Cu // Цвет. металлы. 2007. No. 2. С. 91—95.

22. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Т., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.

References

1. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteynih aluminievih splavov [Metal science of cast aluminium alloys]. Moscow: MISIS, 2005.
2. Kaufman J.G., Rooy E.L. Aluminum alloy castings: Properties, processes, and applications. Materials Park, ASM International, 2004.
3. Nagaumi H., Suvanchai P., Okane T., Umeda T. Mechanical properties of high strength Al—Mg—Si alloy during solidification. *Mater. Trans.* 2006. Vol. 47. No. 12. P. 2918—2924.
4. Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al—Mg—Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 556. P. 824—833.
5. Roven H.J., Liu M., Werenskiold J.C. Dynamic precipitation during severe plastic deformation of an Al—Mg—Si aluminium alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483—484. No. 1-2. P. 54—58.
6. Cerri E., Leo P. Influence of severe plastic deformation on aging of Al—Mg—Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Vol. 410—411. P. 226—229.
7. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties, London/Boston: Butterworths, 1976.
8. Belov N. A. Fazoviy sostav promishlennih i perspektivnih aluminievih splavov [Phase composition of industrial and prospective aluminium alloys] Moscow: Izdatelskiy Dom «MISIS», 2010.
9. Hatch J.E. (ed.). Aluminum: Properties and Physical metallurgy. Ohio: ASM International, 1984.
10. Ji S., Yang W., Gao F., Watson D., Fan Z. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al—Mg—Si—Mn and Al—Mg—Si diecast alloys. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 564. P. 130—139
11. Fatemi-Jahromi F., Emamy M. An investigation into high temperature tensile behavior of hot-extruded Al—15wt%Mg2Si composite with Cu—P addition. *Manufactur. Sci. Technol.* 2015. Vol. 3(4). P. 160—169.
12. Kim, W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
13. Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G. Experimental investigation of the Mg—Al—Ca system. *J. Alloys and Compd.* 2007. Vol. 436. P. 131—141.
14. Janz A., Gröbner J., Cao H., Zhu J., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg—Al—Ca system. *Acta Mater.* 2009. P. 682—694.
15. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Evtecticheskie shlavi na osnove aluminiya: novie sistemi legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems.] Moscow: Ruda i Metalli, 2016.
16. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures. *Z. Metallkd.* 2001. Bd. 92(8). S. 946—952.
17. Petzow G., Effenberg G. (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. 1990. Wiley-VCH, Vol. 3.
18. Database for the calculation of phase diagrams. www.thermocalc.com (circulation date 06.10.2017).
19. Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G. Konstruktsionnie metallomatrixnie kompozitsionnie materialy: uchebnoe posobie [Structural metal matrix composite materials: a textbook]. Izdatel'stvo MGTU im. N.E. Bauman, 2015.
20. Belov N.A., Naumova E.A. Perspektivi sozdaniya konstruktsionnih liteynih splavov evtecticheskogo tipa na osnove sistemi Al—Ce—Ni [Prospects for the creation of constructural cast alloys of a eutectic type based on the Al—Ce—Ni system]. *Metally.* 1996. No. 6. P. 146—152.
21. Belov N.A., Chvan A.V. Struktura i mehanicheskie svoistva evtecticheskikh kompozitov na osnove sistemi Al—Ce—Cu [Structure and mechanical properties of eutectic composites based on the Al—Ce—Cu system]. *Tsvet. metally.* 2007. No. 2. P. 91—95
22. Kuzmich Yu.V., Kolesnikova I.T., Serba V.I., Freydin B.M. Механическое легирование [Mechanical alloying]. Moscow: Nauka, 2005.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $ZrB_2-SiC-MoSi_2$

© 2017 г. **И.В. Яцюк, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва,

Статья поступила в редакцию 12.10.17 г., доработана 20.10.17 г., подписана в печать 27.10.17 г.

Работа посвящена получению по гибридной технологии (самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) + горячее прессование) компактной керамики $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$, а также изучению ее фазового состава, структуры и кинетики высокотемпературного окисления. Реакционные смеси готовили по следующей схеме: механическое активирование (МА) порошков Si + C; мокрое смешение порошков Zr, B и МА-смеси Si + C; сушка смесей в сушильном шкафу. В реакторе в режиме горения путем элементного синтеза получен композиционный СВС-порошок ZrB_2-SiC . Методом горячего прессования СВС-порошка получены компактные образцы, характеризующиеся однородной структурой и низкой остаточной пористостью, не превышающей 1,3 %. Для испытаний были выбраны два состава: первый, рассчитанный на образование $ZrB_2 + 25\% SiC$; второй аналогичен первому, но с добавкой 5 % готового порошка $MoSi_2$. Микроструктура образцов представлена дисперсными темно-серыми округлыми зёрнами SiC, распределёнными среди светлых ограниченных зёрен ZrB_2 . Образец с добавкой $MoSi_2$ имеет более мелкодисперсную структуру. В результате высокотемпературного окисления образцов при температуре 1200 °C на их поверхности формируются комплексные оксидные плёнки $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ толщиной порядка 20–30 мкм, служащие эффективным диффузионным барьером и снижающие скорость окисления. В их структуре после длительных выдержек (более 10 ч) также присутствует сложный оксид $ZrSiO_4$. Кроме того, после 10 ч испытаний наблюдается незначительная убыль массы образцов, что обусловлено улетучиванием газообразных продуктов окисления (B_2O_3 , CO/CO₂, MoO₃). Образец с добавкой $MoSi_2$ продемонстрировал лучшую стойкость к окислению.

Ключевые слова: диборид циркония, карбид кремния, горячее прессование, кинетика, окисление, структура.

Яцюк И.В. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Рупасов С.И. – ст. науч. сотрудник кафедры ПМиФП НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Для цитирования: Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69.

Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A.

Kinetics and high-temperature oxidation mechanism of ceramic materials in $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ system

The paper focuses on the production of compact ceramics $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$ using the hybrid SHS + HP technology, as well as on its phase composition, structure and high-temperature oxidation kinetics. Reaction mixtures were obtained according to the following scheme: mechanical activation of Si + C powders; wet admixing of Zr, B and MA powders of Si + C mixture; drying of mixtures in a drying cabinet. The composite SHS powder ZrB_2-SiC was obtained in the SHS-reactor in combustion mode by element synthesis. Compact samples were produced using the hot pressing method by SHS powder consolidation. Resulting samples characterized by a homogeneous structure and low residual porosity not exceeding 1,3 %. In total, two compositions were chosen for tests: the first one rated for $ZrB_2 + 25\% SiC$ formation, the second one similar to the first one, but with the addition of 5 % commercial $MoSi_2$ powder. The microstructure of samples is represented by dispersed dark gray rounded SiC grains distributed among the light faceted ZrB_2 grains. The sample with the $MoSi_2$ additive has a more finely dispersed structure. High-temperature oxidation of samples at 1200 °C forms complex oxide films $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ about 20–30 μm in thickness on their surface, which serve as an effective diffusion barrier and reduce oxidation rate. The complex $ZrSiO_4$ oxide is also present in the oxide film structure after long holding times (more than 10 hours). In addition, after 10 hours of testing, a slight decrease in the mass of the samples is observed, which is due to the volatilization of B_2O_3 , CO/CO₂, MoO₃ gaseous oxidation products. The sample with $MoSi_2$ added demonstrates better resistance to oxidation.

Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, hot pressing, kinetics, oxidation, structure.

Iatsyuk I.V. – Postgraduate of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PМaMС), Engineer of SHS Research & Education Center MISIS–ISMAN (119049, Moscow, B-49, Leninsky Prospect, 4). E-mail: ivansvoy@mail.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Research of SHS Research & Education Center MISIS-ISMАN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. – Senior researcher of the Department of PМaMС. E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PМaMС, Head of SHS Research & Education Center MISIS–ISMАN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

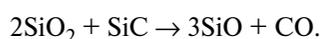
Citation: *Iatsyuk I.V., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Levashov E.A.* Kinetika i mekhanizm vysokotemperaturnogo okisleniya keramicheskikh materialov v sisteme ZrB₂–SiC–MoSi₂. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-63-69.

Введение

Керамическим высокотемпературным материалам на основе ZrB₂ характерны высокие значения температуры плавления ($t_{\text{пл}} > 3245$ °С), тепло- и электропроводности, а также химическая инертность к расплавам и высокое сопротивление к термоудару [1]. Такой набор уникальных свойств не свойствен традиционным высокотемпературным материалам на основе Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄. Керамика на основе ZrB₂ рассматривается как перспективный материал для изготовления высокотемпературных изделий, например, элементов печей, плазменно-дуговых электродов, деталей и узлов ракетных двигателей, защитных покрытий, работающих при температурах до 1800 °С [1–5].

Основным механизмом защиты от окисления ZrB₂ при температурах свыше 1000 °С является формирование барьерного слоя ZrO₂ ($t_{\text{пл}} \sim 2700$ °С) [6], который обладает хорошей жаростойкостью, низким давлением пара и высокой механической прочностью. Одним из главных недостатков слоя из ZrO₂ является низкая трещиностойкость. Легирование ZrB₂ карбидом кремния значительно повышает механическую прочность при высоких температурах, износостойкость и жаростойкость, снижает коэффициент термического расширения [6–11]. Продуктом окисления SiC является кремнезем, который замедляет дальнейшее окисление вплоть до 1700 °С.

В работе [12] установлено, что при добавлении ~25 мас.%. SiC в композицию ZrB₂ + SiC прочностные характеристики керамики, полученной горячим прессованием, максимальны и практически не снижаются вплоть до температуры применения 1200 °С. Присутствие защитной пленки SiO₂ на поверхности карбида приводит к взаимодействию, протекающему по реакции



Согласно диаграмме состояния Si–O монооксид SiO существует в твердой фазе в интервале $t = 1180\text{--}1880$ °С, из чего следует, что газообразная фаза над SiC будет состоять преимущественно из СО. При окислении ZrB₂–SiC-материалов СО также способен ухудшать активность В₂O₃ и, соответственно, снижать вероятность его окисления до В₂O₂. Оксид В₂O₃, обладая низкими значениями давления пара в температурном интервале 1100–1300 °С [13,14], при доступе кислорода способен окисляться до летучего В₂O₂ [15, 16]. При этом происходит формирование слоистой структуры окисленной области, а образующаяся плотная боросиликатная окалина состава SiO₂–ZrO₂–В₂O₃ концентрируется преимущественно на поверхности материала [17–20].

Дополнительное легирование дисилицидами MoSi₂ и ZrSi₂ в небольших количествах (до 5 %) повышает жаростойкость композиции ZrB₂–SiC при длительных выдержках (более 1400 °С в течение 30–50 ч) благодаря дополнительному источнику кремния и способствует снижению пористости компактного материала после горячего прессования [21]. Присутствие межкристаллитной жидкой фазы дисилицида при спекании способствует процессу упорядочения зерен, удалению оксидных пленок, а также повышению плотности упаковки частиц. Дисилицидные добавки также являются дополнительными источниками кремния для формирования SiO₂. Образующиеся оксиды металлов при окислении дисилицидов в структуре боросиликатной окалины способствуют появлению несмешивающихся фаз с более высокой вязкостью и низкой проницаемостью кислорода, снижая интенсивность его проникновения в материал. Сам по себе MoSi₂ [22] обладает высокими физическими свойствами и жаростойкостью. Од-

нако стоит учесть, что избыток дисилицида может привести к снижению механических свойств керамики ввиду образования большого количества стекловидной низкопластичной боросиликатной фазы $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах, в том числе и в процессе спекания.

Перспективным способом получения керамики на основе ZrB_2 и SiC является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из элементов [7, 23, 24], а основными методами консолидации — горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС). Материалы на основе диборида циркония также востребованы в качестве мишеней-катодов для магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий [25].

В работе [24] были рассмотрены особенности горения и стадийность структурообразования продуктов в волне горения СВС-системы Zr—B—Si—C . Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма высокотемпературного окисления керамики $\text{ZrB}_2\text{—SiC—MoSi}_2$, полученной горячим прессованием СВС-порошков.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных реагентов использовались следующие порошки:

- циркония марки ПЦрК-1 дисперсностью $d = 20$ мкм;
- кремния, полученного размолотом монокристаллов КЭФ-4,5 (ориентации 100), $d < 45$ мкм;
- технического углерода (сажи) марки П804-Т, $d \leq 1$ мкм;
- бора аморфного черного марки Б-99А, $d \leq 0,2$ мкм;
- дисилицида молибдена MoSi_2 (ТУ 6-09-03-395-74), $d \sim 15$ мкм.

Для проведения процесса СВС реакционная смесь порошков Zr , Si , B и C готовилась из расчета образования 75 % смеси $\text{ZrB}_2 + 25$ % SiC (состав 1) по следующей схеме:

- механическое активирование (МА) порошков $\text{Si} + \text{C}$ в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 в течение 2 мин при соотношении масс шихты и шаров 1 : 15;
- мокрое смешение (в изопропиловом спирте) порошков Zr , B и МА-смеси $\text{Si} + \text{C}$ в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в течение 8 ч при соотношении масс шихты и шаров 1 : 8.

Сушка проводилась в вакууме при 50 °С. Дисилицид молибдена вводился в количестве 5 % в готовый СВС-порошок $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ в ШВМ (состав 2). Синтез осуществлялся в реакторе марки СВС-30 в атмосфере Ar . Продукт в виде пористого спека измельчался в ШВМ, после чего выделялась порошковая фракция менее 45 мкм. Консолидация керамики проводилась методом горячего прессования на прессе DSP-515 SA («Dr. Fritsch», Германия) в вакууме при температуре 1800 °С, скорости нагрева 10 °С/мин, давлении 30 МПа и изобарической выдержке 10 мин.

Для последующих исследований из компактной керамики были изготовлены образцы в виде пластин размером 10×10×5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке Rotopol-21 фирмы «Struers» (Дания) и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Гидростатическая плотность определялась на аналитических весах GR-202 «AND1» (Япония) с точностью 10^{-4} г, а истинная плотность — на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 («Micromeritics», США).

Эксперименты по высокотемпературному окислению проводились в муфельной электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-М3 на воздухе при температуре 1200 °С. Степень окисления за 30 ч рассчитывалась по привесу массы через 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 4 ч и далее через каждые 5 ч.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) исходных и окисленных образцов осуществлялся с использованием монохроматического CuK_α -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{—}110^\circ$, а микроструктурные исследования — на сканирующем электронном микроскопе S-3400N «Hitachi» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Результаты исследований и их обсуждение

В табл. 1 приведены фазовый состав и остаточная пористость ($P_{\text{ост}}$) горячепрессованных керамических образцов. Основными фазами являются ZrB_2 и низкотемпературная кубическая модификация $\beta\text{-SiC}$. Кроме того, в образце состава 1 присутствует небольшое количество свободного кремния, что также отмечалось в работе [24] и объяснялось частичным выгоранием углерода из-за высоких температур, развиваемых в волне горения. В образце состава 2 содержание фазы MoSi_2

Таблица 1

Фазовый состав и остаточная пористость исходных керамических образцов

Состав	$P_{ост}$, %	ZrB_2 (<i>hP3/4</i>)		β -SiC (<i>cF8/3</i>)		Si (<i>cF8/1</i>)		$MoSi_2$ (<i>tI6/2</i>)	
		мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å	мас.%	Период, Å
1	1,3	70	$a = 3,167$ $c = 3,528$	28	$a = 4,355$	2	$a = 5,416$	—	—
2	1,3	68	$a = 3,155$ $c = 3,506$	27	$a = 4,352$	—	—	5	$a = 3,203$ $c = 7,841$

соответствует зашихтованному. Остаточная пористость образцов одинакова и составляет 1,3 %.

На рис. 1 представлены микроструктуры компактных образцов. Основными структурными составляющими являются зерна ZrB_2 и SiC и их агломераты, что хорошо коррелирует с данными полуколичественного РФА. Дисперсные темно-серые округлые зерна SiC распределены среди светлых оgranенных зерен ZrB_2 . Структура образцов плотная и однородная. Образец состава 2 имеет более мелкодисперсную структуру по причине того, что в процессе ГП добавка $MoSi_2$ образует по границам зерен ZrB_2 межкристаллитную фазу, а

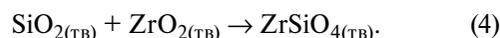
это способствует упорядочиванию и повышению плотности упаковки зерен [26].

Зависимости изменения массы (Δm) образцов при окислении при 1200 °С представлены на рис. 2. Наиболее интенсивный ее прирост отмечался в течение первого часа.

При этом на поверхности образуются оксидные пленки $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)$ по известным реакциям:



При длительных выдержках (десятки часов) возможно формирование пленки силиката циркония по реакции [27]



Соединение $ZrSiO_4$ обеспечивает эффект самозалечивания пор и микротрещин в боросиликатной окалине $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$ и препятствует диффузии кислорода в глубь материала [27]. Однако в интервале $t = 1200 \div 1500$ °С возможна обратная реакция разложения $ZrSiO_4$ на SiO_2 и ZrO_2 [27, 28]. Самозалечивание также происходит после расплавления $B_2O_{3(Ж)}$ ($t_{пл} = 450$ °С) за счет образования боросиликата.

После 10 ч испытаний наблюдается незначительная потеря массы образцов, что обусловлено улетучиванием продуктов окисления B_2O_2 , CO/CO_2 , MoO_3 . Газообразные продукты могут нарушить сплошность окисленного слоя, приводя к образованию кратеров. Повышение температуры до 1100 °С уменьшает защитные свойства слоя расплава B_2O_3 из-за его окисления до газообразного B_2O_2 , который частично испаряется [13–16], тем самым нарушая целостность защитной оксидной пленки $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$.

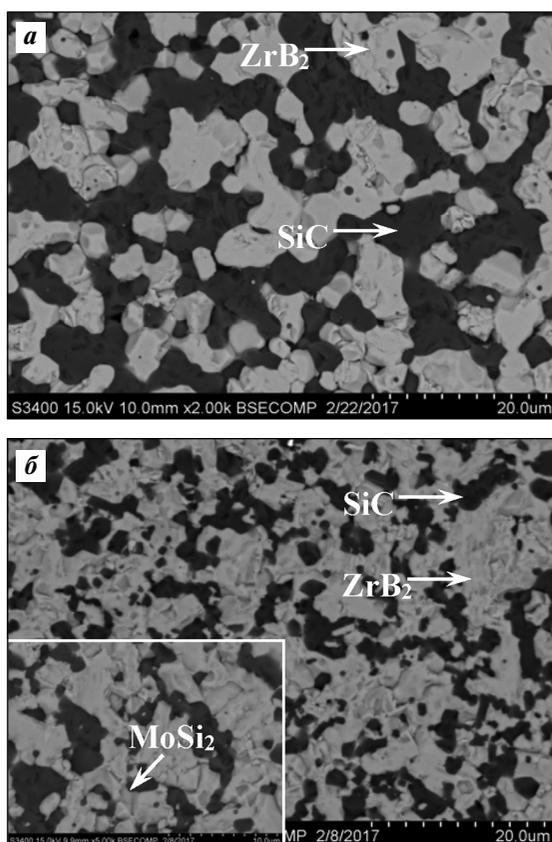


Рис. 1. Микроструктура компактной керамики составов 1 (а) и 2 (б)

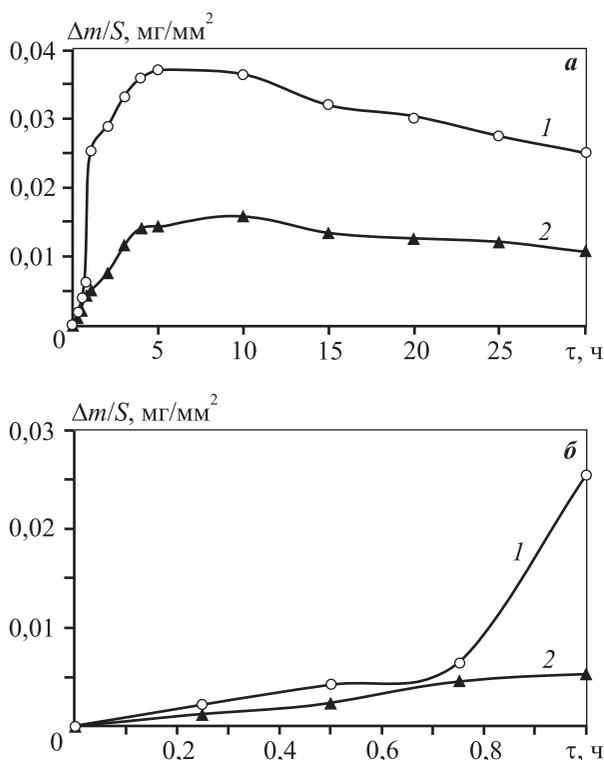


Рис. 2. Изменение массы образцов составов 1 и 2 при окислении при 1200 °С в течение 30 ч (а) и первого часа (б) испытаний

Дисилицид молибдена начинает окисляться при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием летучего оксида MoO_3 и твердых пленок Mo_5Si_3 и SiO_2 по следующим реакциям [22]:



По данным полуколичественного РФА в структуре окисленного слоя образцов после 30 мин испытаний присутствуют ZrO_2 , $\beta\text{-SiC}$ и ZrB_2 (табл. 2). Для образца состава 2 зафиксировано небольшое содержание MoSi_2 . После 30 ч испытаний окисленный слой помимо перечисленных фаз также содержит оксиды ZrSiO_4 и SiO_2 .

На рис. 3 приведены микроструктуры изломов у поверхности образцов, окисленных при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч. На поверхности образца состава 1 (см. рис. 3, а) после испытаний в указанных условиях формируется слой толщиной 10–15 мкм, состоящий из зерен ZrO_2 размером около 5 мкм. Пространство между зернами и агломератами ZrO_2 заполнено SiO_2 , связанным в боросиликатную окалину. Под этим слоем расположен тонкий пористый подслои, состоящий преимуще-

Таблица 2

Результаты РФА поверхности образцов после испытаний на жаростойкость в течение 30 мин и 30 ч при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Фаза (Символ Пирсона)	Состав 1				Состав 2			
	$\tau = 30\text{ мин}$		30 ч		30 мин		30 ч	
	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å	мас. %	Период, Å
ZrO_2 (<i>mP12/3</i>)		$a = 5,142$		$a = 5,139$		$a = 5,143$		$a = 5,152$
	74	$b = 5,196$	12	$b = 5,208$	52	$b = 5,194$	13	$b = 5,192$
		$c = 5,317$		$c = 5,307$		$c = 5,318$		$c = 5,320$
		$\beta = 99,181$		$\beta = 98,850$		$\beta = 99,206$		$\beta = 99,059$
ZrB_2 (<i>hP3/4</i>)	12	$a = 3,153$	2	–	25	$a = 3,166$	7	$a = 3,168$
		$c = 3,504$		$c = 3,526$		$c = 3,527$		
$\beta\text{-SiC}$ (<i>cF8/3</i>)	14	$a = 4,352$	8	$a = 4,358$	21	$a = 4,351$	10	$a = 4,352$
SiO_2 (<i>tP12/1</i>)	–	–	30	$a = 4,988$ $c = 6,923$	–	–	18	$a = 5,011$ $c = 6,945$
ZrSiO_4 (<i>tI24/3</i>)	–	–	47	$a = 6,605$ $c = 5,976$	–	–	52	$a = 6,605$ $c = 5,976$
MoSi_2 (<i>tI6/2</i>)	–	–	–	–	2	–	–	–

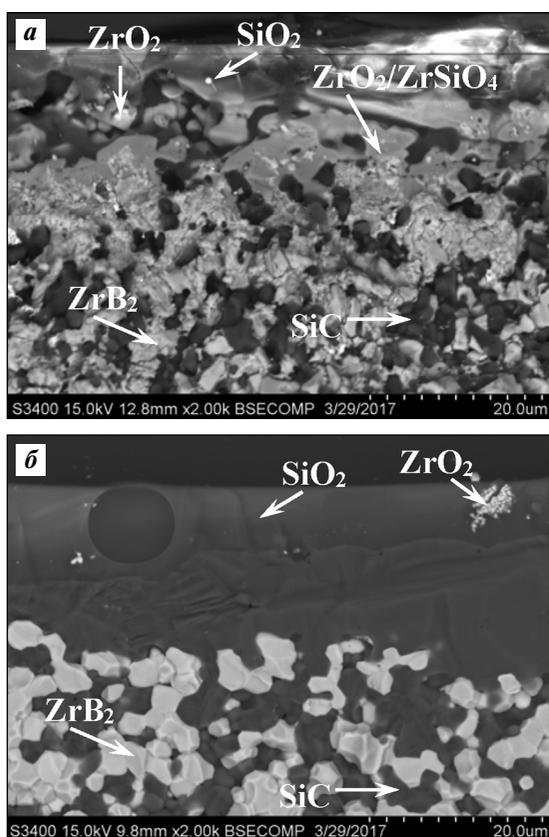


Рис. 3. Микроструктуры изломов образцов составов 1 (а) и 2 (б) в области поверхностного слоя, окисленных при $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч

ственно из зерен ZrO_2 размером 1–5 мкм и более крупных зерен и агломератов ZrSiO_4 . Толщина этого подслоя составляет не более 10 мкм.

Поры, образующиеся при окислении материала, могут быть заполнены газами — диффундирующими от зоны реакции к поверхности продуктами окисления SiC (SiO и CO). Далее расположен слой ZrB_2 —SiC, обедненный по SiC, ниже которого находится неокисленный исходный материал. Общая толщина окисленного слоя составляет 20–30 мкм.

На поверхности образца с добавкой MoSi_2 спустя 30 ч испытаний сохраняется слой из SiO_2 с вкраплениями мелких зерен ZrO_2 размером не более 5 мкм (рис. 3, б). Окисленный слой достаточно плотный, цилиндрические и сквозные поры не наблюдаются. Его толщина по сравнению с образцом без добавки MoSi_2 увеличивается примерно вдвое и составляет 20–25 мкм. Определить локальность фазы тройного оксида ZrSiO_4 весьма затруднительно ввиду широкой области возбуждения детектора электронного микроскопа. Под этим слоем расположен неокисленный исходный материал.

Таким образом, лучшую стойкость к окислению продемонстрировала керамика с добавкой MoSi_2 , что обусловлено большей долей кремнийсодержащих фаз. Как видно из рис. 2, отмечается меньший прирост массы в первые 10 ч окисления и незначительная потеря массы после 10 ч испытаний.

Заключение

В работе исследованы кинетика и механизм окисления горячепрессованной керамики двух составов ZrB_2 —SiC и ZrB_2 —SiC— MoSi_2 . Показано, что при окислении на поверхности образцов образуются защитная пленка силиката циркония ZrSiO_4 и боросиликатная окалина SiO_2 — ZrO_2 — B_2O_3 толщиной 20–30 мкм, препятствующие проникновению кислорода в глубь материала. Лучшую стойкость к окислению продемонстрировала керамика с добавкой MoSi_2 , что обусловлено большей долей кремнийсодержащих фаз. После 10 ч испытаний образцов отмечена незначительная убыль массы в результате улетучивания газообразных продуктов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 14-19-00273-П.

Литература/References

1. Kuwabara K. Some characteristics and applications of ZrB_2 ceramics. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 2002. Vol. 37. No. 4. P. 267–271.
2. Brown A.S. Hypersonic designs with a sharp edge. *Aerospace Am.* 1997. Vol. 35. No. 9. P. 20–21.
3. Mroz C. Zirconium diboride. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1994. Vol. 73. No. 6. P. 141–142.
4. Norasetthekul S., Eubank P.T., Bradley W.L., Bozkurt B., Stucker B. Use of zirconium diboride-copper as an electrode in plasma applications. *J. Mater. Sci.* 1999. Vol. 34. No. 6. P. 1261–1270.
5. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Interface.* 2007. Vol. 16. No. 4. P. 30–36.
6. Grigoriev O., Galanov B., Lavrenko V., Panasyuk A., Ivanov S., Koroteev A., Nickel K. Oxidation of ZrB_2 —SiC— ZrSi_2 ceramics in oxygen. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2397–2405.
7. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense

- ZrB₂—ZrC—SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 432—435.
8. Wu W.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L., Vanmeense K., Vleugels J., Vander Biest O. Synthesis and microstructural features of ZrB₂—SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. P. 317—320.
 9. Monteverde F., Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 4. P. 1130—1138.
 10. Monteverde F. Beneficial effects of an ultra-fine α -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂. *Appl. Phys.* 2006. Vol. A82. P. 329—337.
 11. Opeka M.M., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., Causey S.J. Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2405—2414.
 12. Grigoriev O., Galanov B., Kotenko V., Ivanov S., Koroteev A., Brodnikovskiy N. Mechanical properties of ZrB₂—SiC(Zr-Si₂) ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2173—2181.
 13. Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing SiC chopped fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4377—4387.
 14. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 83. P. 281—291.
 15. Макаров А.В., Багарат'ян Н.В., Збежнева С.Г., Аleshko-Ожевская Л.А., Георгобиани Т.П. Ионизация и фрагментация молекул В₂О₂ и ВО при электронном ударе. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 2000. Т. 41. No. 4. С. 227—230; Макаров А.В., Багарат'ян Н.В., Збежнева С.Г., Аleshko-Ожевская Л.А., Георгобиани Т.П. Ionizatsiya i fragmentatsiya molekul В₂О₂ i ВО pri elektronnom udare [Ionization and fragmentation of the molecules В₂О₂ and ВО at electronic blow]. *Vestnik. MGU. Ser. 2. Khimiya.* 2000. Vol. 41. No. 4. P. 227—230.
 16. Eremina E.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Rogachev A.S., Kochetov N.A. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo—10%B mixture. *Chem. for Sustainable Develop.* 2005. Vol. 13. P. 197—204.
 17. Fahrenheitz W.G. Thermodynamic analysis of ZrB₂—SiC oxidation: formation of a SiC-Depleted region. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 1 P. 143—148.
 18. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95 No. 1. P. 338—349.
 19. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB₂—SiC ultra high temperature ceramics. *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. Vol. 42. No. 4. P. 878—887.
 20. Gao D., Zhang Y., Fu J., Xu C., Song Y., Shi X. Oxidation of zirconium diboride—silicon carbide ceramics under an oxygen partial pressure of 200 Pa: Formation of zircon. *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. No. 10. P. 3297—3303.
 21. Silvestroni L., Sciti D. Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf—and Zr—B₂ composites produced by pressureless sintering. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. P. 165—168.
 22. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂—MoB ceramics in the 600—1200 °C temperature range. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 13. P. 10478—10486.
 23. Яцук И.В., Погोजев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2017. No. 1. С. 29—41; Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Osobennosti polucheniya i vysokotemperaturnogo okisleniya SVS-keramiki na osnove borida i silitsida tsirkoniya [Features of production and high-temperature oxidation of SHS-ceramics based on zirconium boride and zirconium silicide]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 1. P. 29—41.
 24. Яцук И.В., Погोजев Ю.С., Новиков А.В. Синтез высокотемпературной керамики ZrB₂—SiC в режиме горения. *Цвет. металлы.* 2017. No. 12. С. 67—73; Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Novikov A.V. Sintez vysokotemperaturnoi keramiki ZrB₂—SiC v rezhime gorenija [Synthesis of high-temperature ceramics ZrB₂—SiC in the combustion regime]. *Tsvet. metally.* 2017. No. 12. P. 67—73.
 25. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Lemesheva M., Yatsyuk I., Shtansky D.V., Levashov E.A. Comparative investigation of Zr—B—(N), Zr—Si—B—(N), and Zr—Al—Si—B—(N) hard coatings. 44-th *Inter. Conf. on metallurgical coatings and thin films (ICMCTF)* (San Diego, California, USA, April 23—28, 2017). P. 50—51.
 26. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂—MoSi₂ ceramic composite. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 7. P. 2320—2322.
 27. Yu Y., Luo R., Xiang Q., Zhang Y., Wang T. Antioxidation properties of a BN/SiC/Si₃N₄—ZrO₂—SiO₂ multilayer coating for carbon/carbon composites. *Surf. & Coat. Technol.* 2015. Vol. 277. P. 7—14.
 28. Liu J., Cao L.-Y., Huang J.-F., Xin Y., Yang W.-D., Fei J., Yao C.-Y. A ZrSiO₄/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surf. & Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 3270—3274.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ La–Mn–Cu–O НА СТАЛИ-ИНТЕРКОННЕКТОРЕ 08X17T ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2017 г. **М.В. Ананьев, А.А. Солодянкин, В.А. Еремин, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук,
А.В. Фетисов, А.А. Черник, В.В. Яскельчик, Т.Н. Останина, Ю.П. Зайков**

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

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

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 01.08.17 г., доработана 29.09.17 г., подписана в печать 06.10.17 г.

Разработан новый метод формирования защитного покрытия на нержавеющей стали марки 08X17T, используемой для изготовления интерконнекторов твердооксидных топливных элементов. Он основан на электрокристаллизации металлов из неводных растворов электролитов на поверхности интерконнектора из нержавеющей стали с последующей термической обработкой. Химический состав электролита подбирался из расчета получения на поверхности оксидного слоя состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$. В результате на поверхности нержавеющей стали-интерконнектора сформировался сплошной оксидный слой, защищающий сталь от высокотемпературного окисления, ведущего к деградации функциональных свойств интерконнектора. Полученные покрытия исследованы методами рентгенофазового анализа в геометрии скользящего пучка, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии с поверхности и в поперечном сечении. Анализ элементного и фазового составов покрытия показал, что основными его компонентами являются соединения со структурой перовскита и шпинели. В контакте с катодным материалом на основе манганата лантана–стронция защитное покрытие показало заметное ухудшение проникновения хрома из стали в результате диффузионного обжига по сравнению с образцом без покрытия. Соединение интерконнектора с покрытием не показывает заметной деградации в течение не менее 500 ч при температуре 850 °С в воздушной атмосфере.

Ключевые слова: сталь-интерконнектор, защитное покрытие, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), электрокристаллизация, рентгеноспектральный анализ, деградация.

Ананьев М.В. – докт. хим. наук, зав. лабораторией твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20), доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: wedney@yandex.ru.

Солодянкин А.А. – лаборант лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, студент кафедры ТЭХП УрФУ.
E-mail: mindfy@mail.ru.

Еремин В.А. – мл. науч. сотрудник лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотрудник кафедры ТЭХП УрФУ.
E-mail: v-eremin@list.ru.

Фарленков А.С. – инженер лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, мл. науч. сотрудник кафедры ТЭХП УрФУ.
E-mail: a.farlenkov@yandex.ru.

Ходимчук А.В. – ст. лаборант лаборатории ТОТЭ ИВТЭ УрО РАН, инженер кафедры ТЭХП УрФУ.
E-mail: annlocked@gmail.com

Фетисов А.В. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: fetisovav@mail.ru.

Черник А.А. – канд. хим. наук, зав. кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники БГТУ (Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).
E-mail: alexachernik@belstu.by.

Яскельчик В.В. – аспирант той же кафедры БГТУ. E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Останина Т.Н. — докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

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

Для цитирования: Ананьев М.В., Солодянкин А.А., Еремин В.А., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Фетисов А.В., Черник А.А., Яскевич В.В., Останина Т.Н., Зайков Ю.П. Защитные покрытия La–Mn–Cu–O на стали-интерконнекторе 08X17T для твердооксидных топливных элементов, полученные методом электрокристаллизации из неводных растворов электролитов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 70–80.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-70-80.

Ananyev M.V., Solodyankin A.A., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Fetisov A.V., Chernik A.A., Yaskelchik V.V., Ostanina T.N., Zaykov Yu.P.

La–Mn–Cu–O protective coatings on 08Kh17T interconnector steel for solid oxide fuel cells obtained by electrochemical crystallization from non-aqueous electrolyte solutions

A novel method was developed to form a protective layer on 08KhG17T stainless steel used to make interconnectors for solid oxide fuel cells. The method was based on the electrocrystallization of metals from non-aqueous electrolyte solutions on the stainless-steel interconnector surface with subsequent thermal treatment. Chemical composition of electrolyte was selected so that the surface is coated with an oxide protective layer of the following composition: $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$. As a result, a uniform oxide layer was formed on the stainless steel interconnector surface to protect stainless steel against high-temperature oxidation resulting in degraded functional properties of the interconnector. The coatings formed were characterized by means of grazing incidence X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy from the surface and in the cross section. Elemental and phase composition analyses have shown that the main components of the protective coatings are compounds with perovskite and spinel structures. The protective coating in contact with cathode material based on lanthanum strontium manganite have shown significantly lowered chromium penetration from steel as a result of diffusion annealing in comparison with the sample without the protective coating. Interconnector bonding to the protective coating has shown no noticeable degradation during at least 500 h at 850 °C in ambient air.

Keywords: interconnector steel, protective coating, solid oxide fuel cells (SOFC), electrocrystallization, X-ray spectral analysis, degradation.

Ananyev M.V. — Dr. Sci. (Chem.), Head of Solid oxide fuel cells (SOFC) laboratory, Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IHTE UrB RAS) (620137, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskoy str., 22/Academicheskaya str., 20), Associate professor, Department of the electrochemical engineering technology, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: wedney@yandex.ru.

Solodyankin A.A. — Laboratory assistant, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Master student, UrFU. E-mail: mindfy@mail.ru.

Eremin V.A. — Junior researcher, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Junior researcher, UrFU. E-mail: v-eremin@list.ru.

Farlenkov A.S. — Engineer, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Junior researcher, UrFU. E-mail: a.farlenkov@yandex.ru.

Khodimchuk A.V. — Senior laboratory assistant, SOFC Laboratory, IHTE UB RAS, Engineer, UrFU.
E-mail: annlocked@gmail.com

Fetisov A.V. — Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, Laboratory of statics and kinetics of the processes, Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IMET UrB RAS) (620016, Russia, Yekaterinburg, Amundsena str., 101).
E-mail: fetisovav@mail.ru.

Chernik A.A. — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Department of chemistry, technology of the electrochemical engineering and materials for the electronics (CTEEME), Belarusian State Technological University (BSTU) (Belarus Republic, 220006, Minsk, Sverdlova str., 13a). E-mail: alexachernik@belstu.by.

Yaskelchik V.V. — Postgraduate student, Department of CTEEME, BSTU. E-mail: yaskelchik@gmail.com.

Ostanina T.N. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Zaykov Yu.P. — Dr. Sci. (Chem.), Science manager of IHTE UB RAS, Head of Department of the electrochemical engineering technology, UrFU. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Citation: Ananyev M.V., Solodyankin A.A., Eremin V.A., Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Fetisov A.V., Chernik A.A., Yaskelchik V.V., Ostanina T.N., Zaykov Yu.P. Zashchitnye pokrytiya La–Mn–Cu–O na stali-interkonnektore 08Kh17T dlya tverdooksidnykh toplivnykh elementov, poluchennyye metodom elektrokristallizatsii iz nevodnykh rastvorov elektrolitov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 70–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-70-80.

Введение

Уменьшение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с 1000 °C до 700–900 °C позволяет применять в качестве мате-

риала интерконнектора жаропрочные высокохромистые стали, обладающие более низкой стоимостью, повышенной проводимостью и простотой

изготовления в сравнении с использовавшимся ранее хромитом лантана LaCrO_3 . Последний также неустойчив в восстановительных атмосферах по сравнению с жаропрочными сталями.

Высокохромистые жаропрочные стали обладают объемно-центрированной кубической структурой, вследствие чего их термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) обычно находится в диапазоне $(11\div 14)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, близком к значениям ТКЛР керамических материалов (в частности, ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3). Химический состав и величины ТКЛР некоторых марок высокохромистых жаропрочных сталей представлены в табл. 1.

Одной из причин деградации ТОТЭ является несовместимость материала интерконнектора с функциональными материалами ячейки, что приводит к нежелательным процессам, протекающим на границе раздела фаз.

Высокая коррозионная стойкость высокохромистых сталей связана, в первую очередь, с образованием на их поверхности тонкой сплошной оксидной пленки Cr_2O_3 . Однако в процессе работы ТОТЭ эта пленка, обладающая низкой электропроводностью, непрерывно растет, что приводит к увеличению удельного сопротивления стали, которому также могут способствовать различные дефекты и пустоты в стали и выделения примесей, ухудшающие адгезию между сталью и окалиной, вследствие чего уменьшается фактическая площадь контакта между ними. В сталях, содержащих кремний, увеличение удельного сопротивления возможно из-за образования непроводящего слоя диоксида кремния SiO_2 [1].

При высоких температурах, при которых функционируют ТОТЭ, хром, входящий в состав стали, реагирует с молекулами воды или кислорода, образуя летучие оксиды и гидроксиды, которые мигрируют через катод, диссоциируют и осаждаются на границе раздела катод—электролит в виде Cr_2O_3 и других низкопроводящих малоактивных соеди-

нений. Например, при использовании в качестве материала катода ячейки ТОТЭ манганита лантана-стронция (LSM) происходит формирование хромата стронция SrCrO_4 [1]. В целом образующиеся соединения хрома резко ухудшают электрохимическую активность катодов и производительность ячейки. Снижение коррозионной стойкости интерконнектора в катодном пространстве возможно из-за образования на его поверхности воды, которое происходит при окислении водорода, растворенного в стали при больших температурах кислородом воздуха [3, 4].

Увеличить срок службы ТОТЭ можно путем нанесения на поверхность стали-интерконнектора электропроводящего защитного покрытия. Компоненты покрытия должны связывать хром в менее летучие соединения, снижать скорость образования оксидов, улучшать адгезию между образующимися оксидами и сталью-интерконнектором, поддерживая при этом достаточную электропроводность. Необходимым условием также является соответствие между значениями ТКЛР покрытия и других материалов топливной ячейки.

В настоящее время известны защитные покрытия на основе оксидов реакционноспособных элементов и соединений со структурой шпинели и перовскита [5—10]. Шпинелевые и перовскитные покрытия обладают высокой электропроводностью и способностью адсорбировать Cr, мигрирующий к поверхности стали. На данный момент наиболее популярными защитными шпинелевыми покрытиями являются марганец-кобальтовые шпинели $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Co}_{2-\delta}\text{O}_4$ и перовскиты на основе манганита лантана LaMnO_3 [7].

Покрытия наносят различными методами, такими как плазменное или термическое напыление, пакетная цементация, трафаретная печать, радиочастотное магнетронное распыление, гальваническое осаждение, химическое осаждение металлоорганических соединений из газовой

Таблица 1
Химический состав и ТКЛР высокохромистых жаропрочных сталей

Марка стали	Содержание, мас. %												ТКЛР, K^{-1} (20–600 °C)	Лит. источник
	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La	Ni		
Crofer 22 APU	20–24	Осн.	<0,03	0,3–0,8	<0,5	<0,5	<0,5	<0,02	<0,05	0,03–0,2	0,04–0,2	–	$11,4\cdot 10^{-6}$	[1]
08X17T	16–18	Осн.	<0,08	<0,8	<0,8	<0,3	–	<0,025	<0,04	<0,8	–	<0,6	$11,1\cdot 10^{-6}$	[2]
15X25T	24–27	Осн.	<0,15	<0,8	<1,0	<0,3	–	<0,025	<0,04	0,5–0,9	–	<0,6	$11,5\cdot 10^{-6}$	[2]

Таблица 2
Состав и способы нанесения защитных покрытий

Химический состав	Способ нанесения	Толщина, мкм	Марка стали	Лит. источник
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Трафаретная печать	20–30	Crofer 22 APU	[11]
$\text{CuMn}_{1,8}\text{O}_4$	Электрофоретическое осаждение	15	Crofer 22 APU	[12]
$\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$	Трафаретная печать	4–5	Crofer 22 APU	[13]
LaCrO_3	Золь-гель	0,4	STS 444	[14]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	Плазменное напыление	70–90	STS 444	[15]
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_3$ MnCr_2O_4	Импульсное лазерное осаждение	0,5	Crofer 22 APU	[16]
LaCrO_3	Радиочастотное магнетронное распыление	0,2	SS 446	[17]
MnCo_2O_4 $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	Гальваническое осаждение	40	UNS 430	[18]
La_2O_3 Nd_2O_3 Y_2O_3	Осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы	0,1–0,2	Crofer 22 APU AL 453 Haynes 230	[19]
Mn_3O_4 MnFe_2O_4	Пакетная цементация	30	AISI 430	[20]

фазы [11–20]. В табл. 2 представлены некоторые примеры покрытий и методы их нанесения.

Благодаря простоте оборудования, возможности контроля толщины получаемого покрытия путем варьирования плотности тока или времени осаждения, электроосаждение является одним из самых перспективных способов нанесения покрытия на стали-интерконнекторы как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Целью данной работы являлась разработка химического состава и технологии нанесения электропроводящего защитного покрытия на высокохромистую жаростойкую сталь марки 08X17T с оценкой перспектив его применения для защиты стали-интерконнектора в твердооксидных топливных элементах.

Экспериментальная часть

Защитное покрытие наносили оригинальным методом [21]. Ввиду того, что присутствие нескольких катионов влияет на их электроосаждение, состав электролита подбирали таким образом, чтобы на поверхности стали получить целевой состав покрытия.

Раствор электролита готовили путем растворения расчетных навесок LaCl_3 (Ч), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

(ЧДА) и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) в диметилсульфоксиде (ДМСО) (Ч).

Использование органического растворителя обусловлено невозможностью осаждения лантана из водных растворов ввиду его электроотрицательного потенциала. Выбор ДМСО в качестве растворителя основан на том, что он имеет широкий диапазон рабочих температур, достаточно высокие диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 48,9$) и устойчивость к разложению при восстановлении металлов. Использование хлоридов металлов для поставки ионов осаждаемых металлов в раствор электролита объясняется их наилучшей растворимостью в ДМСО.

Слой защитного покрытия наносили на образцы стали 08X17T, представляющие собой пластины размером 8×8 мм. Образцы были последовательно очищены в ацетоне и изопропиловом спирте с применением ультразвука в течение 20 мин. На очищенную пластину, исполняющую роль катода, наносили покрытие электроосаждением при плотности тока $0,007 \text{ A/cm}^2$ в течение 30 с при температуре 20–25 °С. В качестве нерастворимых анодов были использованы платиновые пластины.

После нанесения покрытия образец промывали в изопропиловом спирте и подвергали предварительному обжигу при 600 °С в воздушной атмос-

фере. На втором этапе термообработку проводили при 1100 °С в воздушной атмосфере с целью образования на поверхности стали оксидных соединений, связывающих Cr_2O_3 в нелетучие соединения.

Циклические вольтамперограммы в разработанном электролите для нанесения покрытия снимали с помощью потенциостата-гальваностата P20X («Elins», Россия). Для снятия поляризационных кривых использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку. Рабочим электродом являлась стальная пластинка (сталь 08X17T), вспомогательным — служила платиновая пластинка, электродом сравнения был хлоридсеребряный электрод ($E_{\text{х.с.э.}} = 0,202 \text{ В}$). Перед началом измерений рабочий электрод травил в HCl, промывали в дистиллированной воде и тщательно сушили. Площадь рабочего электрода составляла $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, а вспомогательного — $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. В качестве фонового электролита применяли 1 г/л KClO_4 .

Исследование микроструктуры и сплошности получаемых покрытий, а также оценку эффективности связывания хрома компонентами покрытия в контакте с катодным материалом проводили с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN Mira 3 LMU («TESCAN», Чехия) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа («Oxford Instruments», Великобритания) с использованием обратнорассеянных электронов.

Для определения толщины получаемых покрытий и изучения зоны контакта интерконнектор—катод были изготовлены поперечные шлифы образцов сталей с нанесенным покрытием. Образцы стали, залитые в цилиндрическую форму эпоксидной смолой, после отверждения подвергали шлифованию абразивными кругами различной зернистости с последующим полированием войлочными кругами с алмазной пастой. Процесс заливки осуществляли в условиях вакуума во избежание образования в структуре шлифа пузырьков воздуха.

Шлифование и полирование проводили при сонаправленном движении обрабатываемого образца и круга с помощью шлифовально-полировального станка MetPrep 4 («Allied», США).

Рентгенофазовый анализ поверхности стали с покрытием проводили в геометрии скользящего пучка (угол наклона рентгеновского пучка составлял 4°) с помощью дифрактометра D/MAX-2200VL/PC («Rigaku», Япония) в CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с шагом $\Delta 2\theta \approx 0,02^\circ$ с угловой скоро-

стью сканирования $4^\circ/\text{мин}$ при комнатной температуре в воздушной атмосфере.

Химический состав поверхностного слоя образцов стали 08X17T с покрытием без термообработки и после нее при 2 различных температурах (600 °С и 1100 °С) изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью электронного спектрометра на основе вакуумной системы Multiprobe Compact и анализатора энергии EA-125 («Omicron», Германия). Глубина анализа составляла порядка 10 нм. Энергетическая шкала спектрометра была отградуирована с использованием линий $\text{Au } 4f_{7/2}$, $\text{Ag } 3d_{5/2}$ и $\text{Cu } 2p_{3/2}$. Позиции пиков были скорректированы с учетом «зарядки» образцов при воздействии излучения с использованием углеродной линии с наименьшей энергией $\text{C } 1s$ (285,0 эВ).

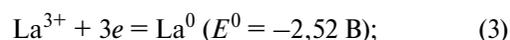
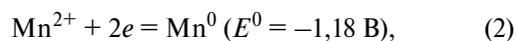
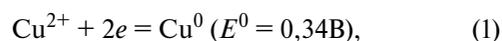
Измерение сопротивления образцов стали с покрытием проводили 4-зондовым методом с помощью цифрового мультиметра Agilent Keysight 34401A («Keysight Technologies», США). В качестве токоисточников использовали платиновую проволоку. Для улучшения фиксации в местах контакта проволоки и стали наносили платиновую пасту с последующим обжигом при 1100 °С. Разброс полученных данных связан с ошибкой прибора, возникающей ввиду регистрации сопротивлений небольшой величины.

Результаты и их обсуждение

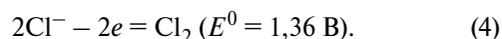
Электроосаждение металлов

При пропускании электрического тока через электролит для нанесения покрытия предположительно протекают следующие электродные процессы [22]:

— на катоде



— на аноде



Значения стандартных потенциалов (E^0) для полуреакций (1)—(4) приведены для водных растворов.

На рис. 1 и 2 представлены циклические воль-

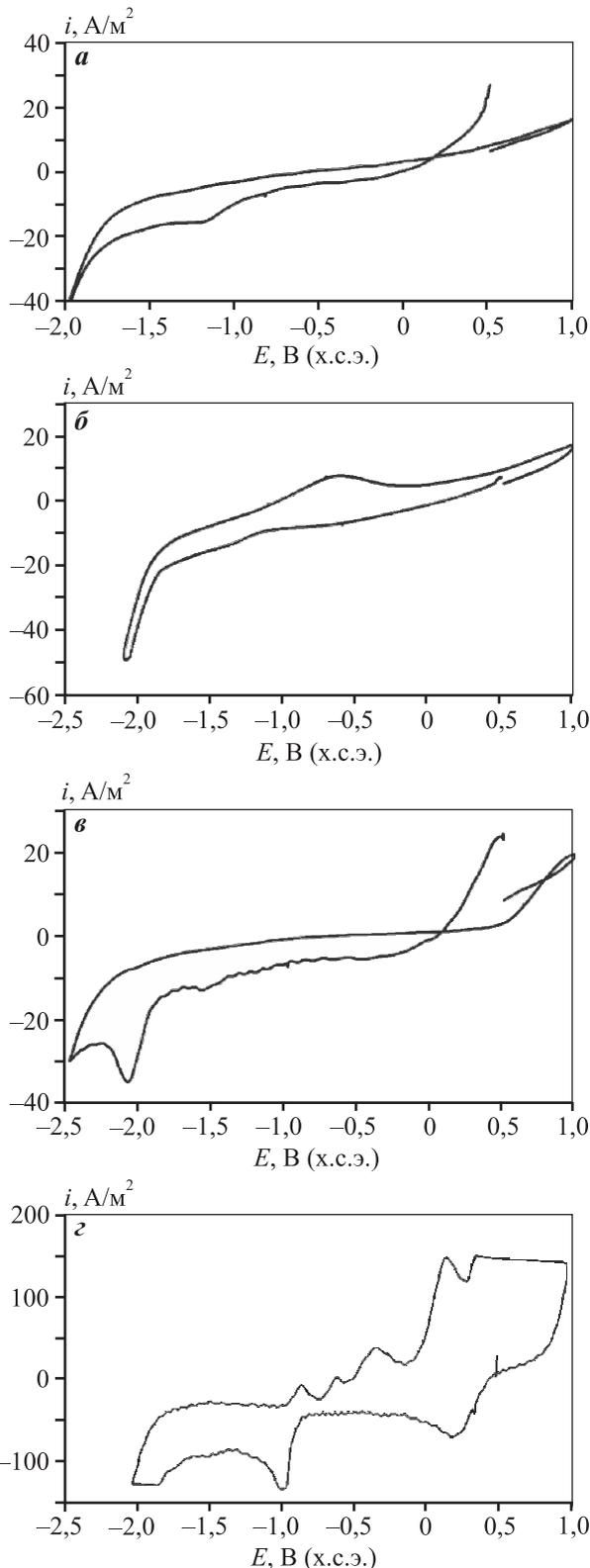


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы для исследуемых растворов
a – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 1 г/л KClO_4
б – ДМСО + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л KClO_4
в – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4
г – ДМСО + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4

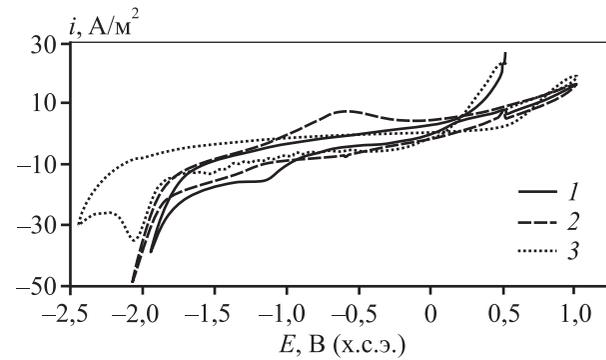


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для изучаемых растворов
1 – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 1 г/л KClO_4 ;
2 – ДМСО + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л KClO_4 ;
3 – ДМСО + 5 г/л LaCl_3 + 10 г/л MnCl_2 + 1 г/л CuCl_2 + 1 г/л KClO_4

тамперограммы, полученные в исследуемых растворах.

На вольтамперограмме электролита (рис. 1, *в*), соответствующего трем катионам металлов, наблюдаются несколько выраженных пиков. После сравнения с вольтамперограммами электроосаждения на индивидуальных компонентах электролита (рис. 2) можно предположить, что при $E = -1,6$ В (х.с.э.) происходит осаждение латана, а при $E = -2,0$ В (х.с.э.) — марганца. Пики в более положительной области потенциалов могут быть связаны с восстановлением Cu^{2+} до Cu^0 (возможно, через промежуточное восстановление до Cu^+), а также процессами комплексообразования.

Смещение потенциала выделения марганца в более отрицательную область по сравнению с выделением лантана также может быть вызвано процессами комплексообразования. Для более детального описания механизма электрокристаллизации требуются дополнительные исследования, в том числе с привлечением независимых физических и физико-химических методов анализа.

Микроструктура покрытий

На рис. 3 представлены микрофотографии образца стали 08Х17Т с нанесенным покрытием с поверхности и в поперечном сечении.

Несмотря на малую толщину (несколько микрон), покрытия после обжига получаются сплошными и равномерными (рис. 3, *а*), что является необходимым условием для защиты стали-интерконнектора от испарения соединений хрома. Рис. 3, *б* демонстрирует хороший контакт между нанесенным покрытием и сталью.

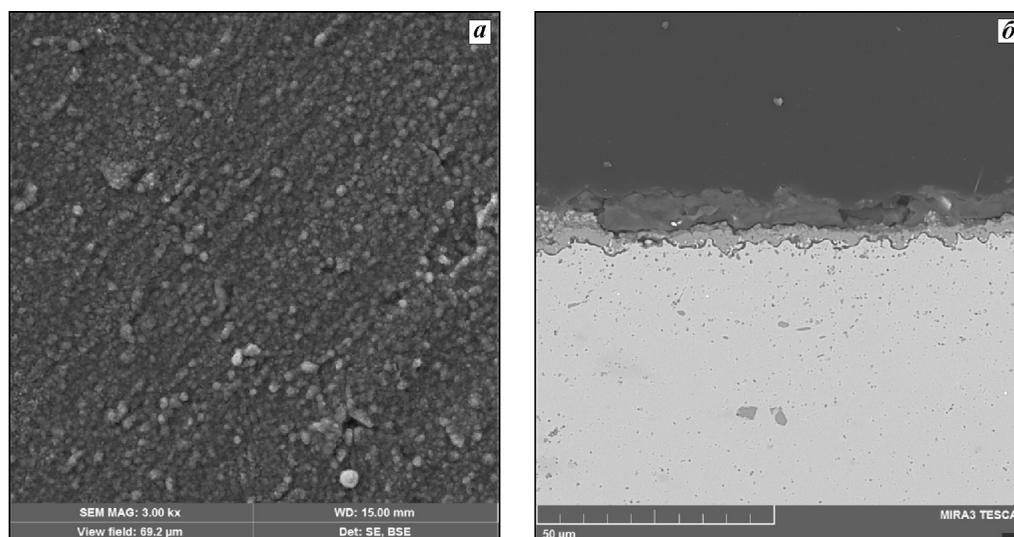


Рис. 3. Микрофотографии образца стали 08X17Т с защитным покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ с поверхности (а) и в поперечном сечении (б) после термообработки при $t = 1100^\circ\text{C}$

Элементный и фазовый составы покрытий

Полученные методом фотоэлектронной спектроскопии обзорный спектр и спектры высокого разрешения для Cr, La, Mn и Cu представлены на рис. 4 и 5.

Из рис. 5 следует, что хром после обжига при $t = 600^\circ\text{C}$ представляет собой простой оксид Cr_2O_3

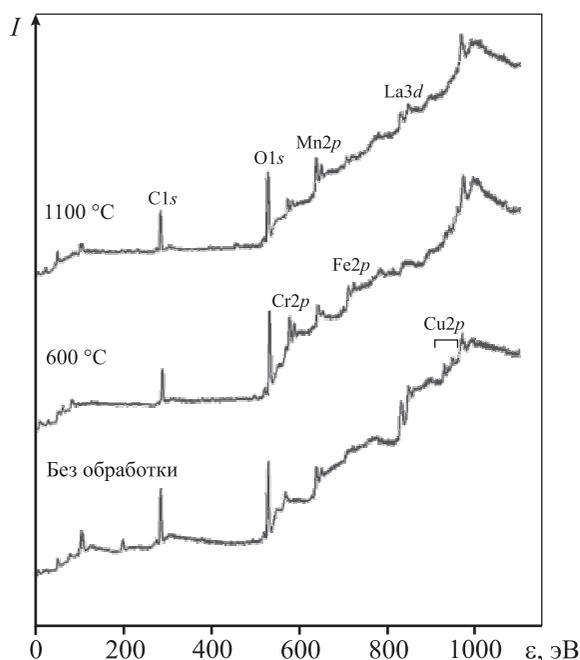


Рис. 4. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности стали 08X17Т с покрытием без термообработки и после таковой при $t = 600$ и 1100°C

(энергия связи уровня Cr $2p_{3/2}$ равна $\epsilon = 576,5$ эВ), который после обжига при 1100°C изменяет свое химическое состояние (величина ϵ уровня Cr $2p_{3/2}$ становится равной $576,1$ эВ, что может быть интерпретировано как понижение валентности до 2^+ и, соответственно, вхождение его в состав многокомпонентного соединения). Исходное состояние марганца и его состояние после термообработки при 600°C соответствовало оксиду Mn_2O_3 (энергия связи уровня Mn $2p_{3/2}$ равна $641,6$ эВ). После обжига при 1100°C значение ϵ уровня Mn $2p_{3/2}$ немного уменьшилось (на $0,2$ эВ), что отвечает небольшому понижению степени окисления марганца и может быть связано с его внедрением в состав многокомпонентного соединения, где Mn обычно находится в состоянии смешанной валентности.

В табл. 3 показано соотношение катионов металлов на поверхности стали 08X17Т с покрытием при различных температурах обжига. После

Таблица 3
Соотношение катионов металлов, относящихся к покрытию, на поверхности стали 08X17Т с защитным покрытием

Элемент	Содержание, ат.%		
	Без термообработки	$t = 600^\circ\text{C}$	$t = 1100^\circ\text{C}$
Cr	0	Cr 15,3	Cr 14,7
La	16,5	La 2,0	La 17,5
Mn	40,2	Mn 59,1	Mn 61,8
Cu	40,5	Cu 14,4	Cu 0

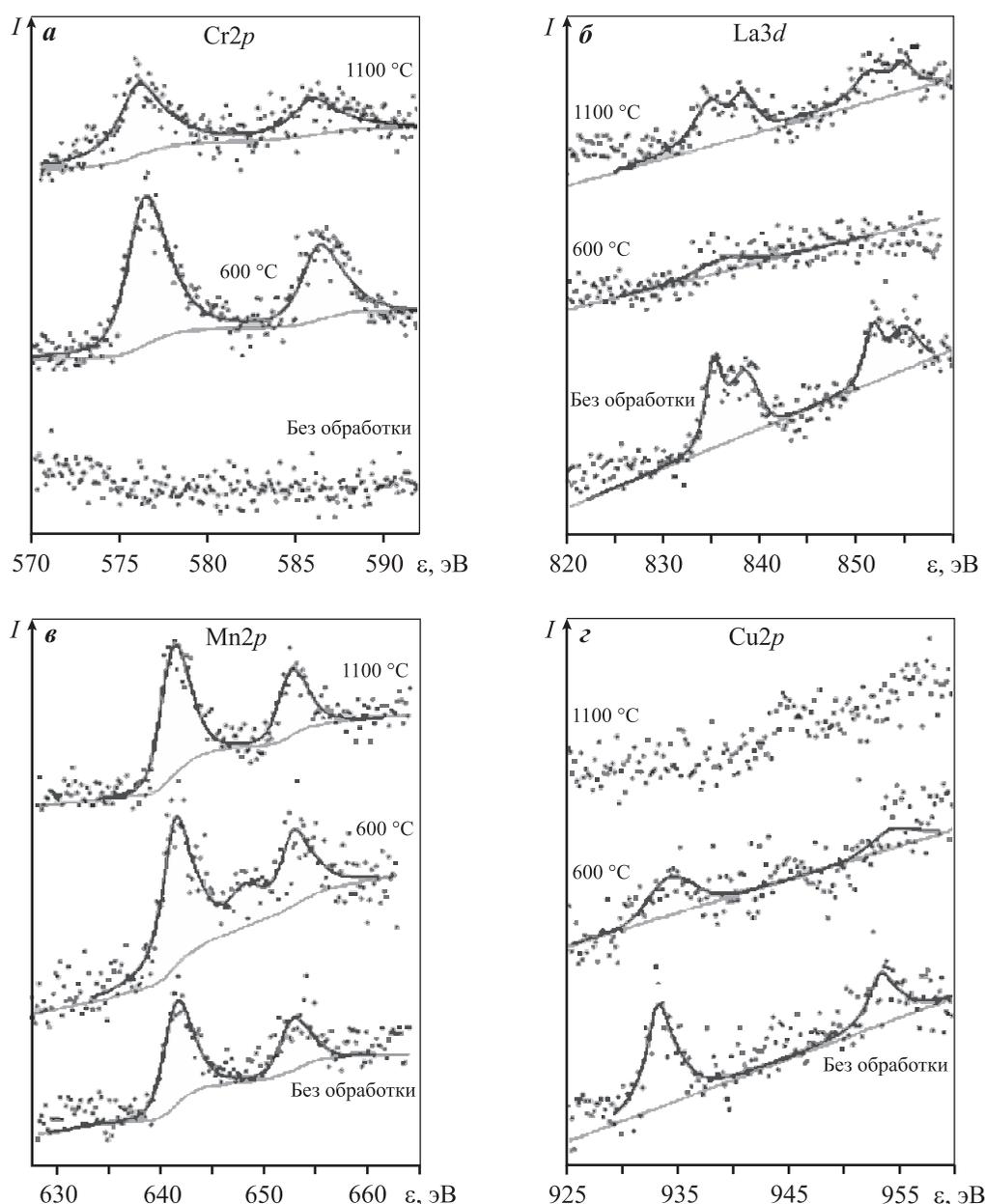


Рис. 5. Спектры высокого разрешения для Cr (а), La (б), Mn (в) и Cu (г) на поверхности стали 08X17Т с покрытием без термообработки и после таковой при $t = 600$ и 1100 °С

термообработки при 600 °С на поверхности стали в основном находятся соединения Mn, а в более глубоких слоях — соединения La. После обжига при 1100 °С количество La на поверхности увеличивается, что скорее всего связано с образованием манганита лантана LaMnO_3 , который наряду с хром-марганцевой шпинелью является основным компонентом защитного покрытия.

На рис. 6 представлена рентгенограмма образца стали 08X17Т с покрытием. Основные пики на рентгенограмме соответствуют манганиту

лантана LaMnO_3 , хром-марганцевой шпинели $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$, оксидам хрома Cr_2O_3 и титана TiO_x . Исходя из этих данных можно утверждать, что на поверхности стали с защитным покрытием после обжига образуются соединения со структурой перовскита и шпинели, снижающие скорость испарения хрома. Наличие TiO_x объясняется тенденцией к формированию в структуре высокохромистых жаропрочных сталей в процессе термообработки приповерхностного пористого оксидного слоя.

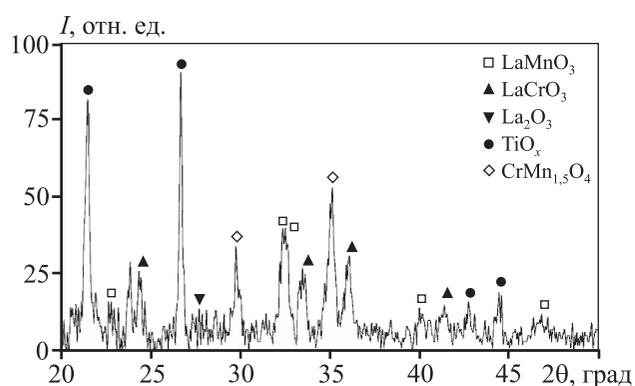


Рис. 6. Рентгенограмма образца стали 08X17T с покрытием

Защитные свойства покрытия

Для оценки защитных свойств формируемых покрытий на примере стали 08X17T были подготовлены 2 образца стали с покрытием и без него в контакте с катодным материалом, в качестве которого служил композит $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ с цирконий-иттриевым электролитом (YSZ). После нанесения катодной пасты на сталь-интерконнектор проводили обжиг при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере в течение 2 ч.

На рис. 7 и 8 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа зоны контакта «сталь — катодный материал» и «сталь с покрытием — катодный материал»

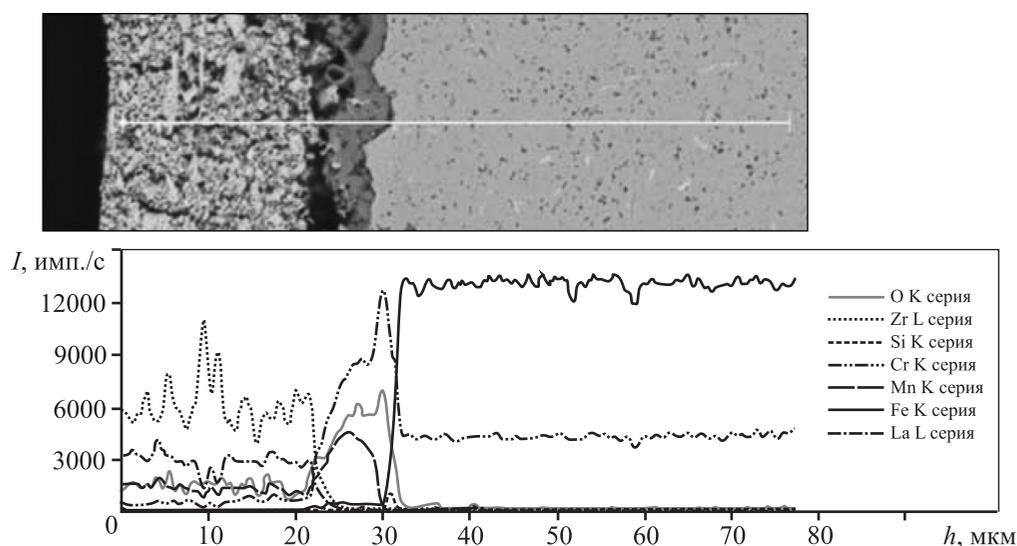


Рис. 7. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта «сталь — катодный материал» (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу)

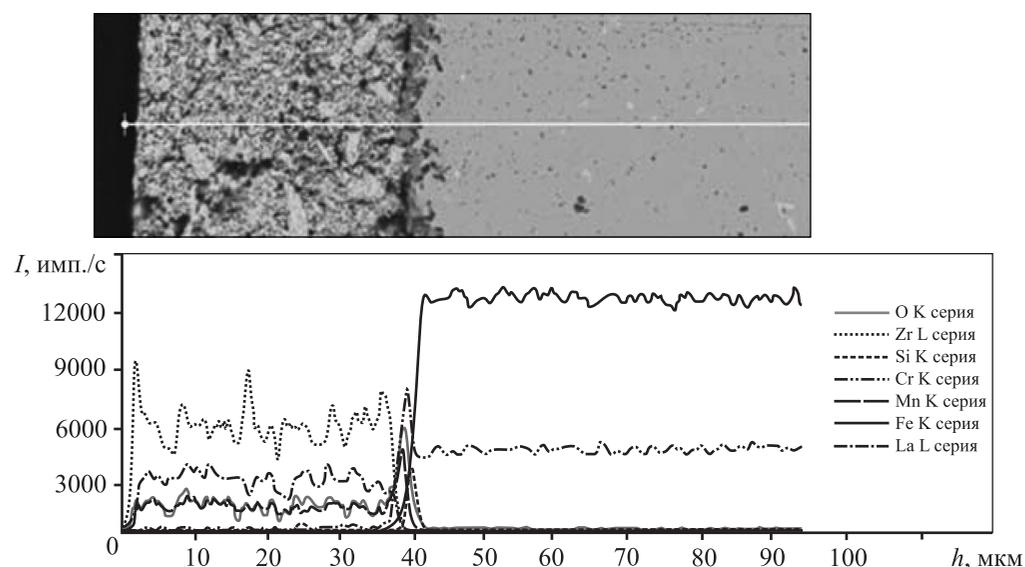


Рис. 8. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта «сталь с покрытием — катодный материал» (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу)

тием — катодный материал» соответственно. Сканирование проводили по линии перпендикулярно границе раздела фаз.

При отсутствии защитного покрытия (см. рис. 7) на границе раздела катод—интерконнектор в результате термообработки при 1100 °С возникает протяженный слой, обогащенный хромом. Его толщина составляет порядка 10 мкм. Хром проникает в материал катода, ухудшая его характеристики и прочность контакта между катодом и интерконнектором.

Слой с повышенным содержанием хрома, образующийся на границе раздела катод—интерконнектор с покрытием (рис. 8), неярко выражен и обладает малой толщиной (около 3 мкм). Это свидетельствует о том, что компоненты покрытия связывают хром в менее летучие соединения.

Электрическое сопротивление контакта сталь—покрытие

Электрическое сопротивление (R), измеряемое с помощью 4-зондового метода, включает в себя сопротивления стали-интерконнектора, покрытия и оксидного слоя, образующегося с ростом температуры. Поскольку у стали оно пренебрежимо мало по сравнению с покрытием и оксидным слоем, по измеренному сопротивлению можно судить о свойствах наносимого покрытия (электропроводность покрытия, толщина и скорость роста формирующегося под ним оксидного слоя).

Испытания по измерению сопротивления, отнесенного к единице поверхности образца стали с покрытием, проводили при $t = 850$ °С, что соответствует средней рабочей температуре ТОТЭ.

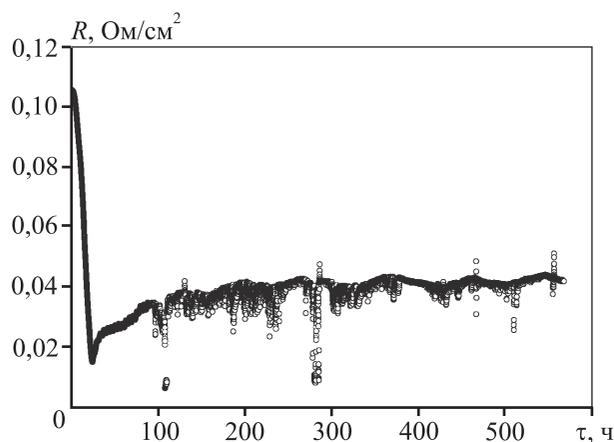


Рис. 9. Зависимость сопротивления, отнесенного к единице поверхности образца стали 08X17T с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, от времени при $t = 850$ °С в воздушной атмосфере

На рис. 9 представлен график зависимости сопротивления образца стали 08X17T с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ при нагревании. В начальный период времени на графике наблюдается резкое падение сопротивления образца с последующим его незначительным увеличением во времени. Падение R в первоначальный момент времени может быть связано с окончательным формированием защитного покрытия на поверхности стали с образованием высокопроводящих фаз. Дальнейший медленный рост R возникает ввиду огрубления микроструктуры покрытия, приводящего к ухудшению электрического контакта.

Заключение

Таким образом, разработана технология нанесения покрытия на изделия из высокохромистой стали марки 08X17T методом электрокристаллизации из неводных растворов. Отработаны составы электролита для получения покрытия с необходимым соотношением катионов на поверхности, а также режимы термообработки наносимых покрытий с целью формирования на поверхности стали защитного оксидного слоя. Анализ элементного и фазового составов покрытия показал, что основными его компонентами являются соединения со структурой перовскита и шпинели, которые, по-видимому, обеспечивают более высокую электропроводность по сравнению со сталью без покрытия. Продемонстрировано, что наносимое покрытие препятствует испарению хрома в зоне контакта с катодным композиционным материалом. Удельное сопротивление покрытие—интерконнектор в течение более 500 ч практически не изменилось, что доказывает стабильность покрытия при $t = 850$ °С в воздушной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» (№02.G25.31.0198 от 27.04.2016) в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 и при частичной финансовой поддержке в соответствии с актом 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Литература/References

1. Shaigan N., Qu W., Ivey D.G., Chen W. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. *J. Power Sources*. 2010. No. 195. P. 1529—1542.
2. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1997; GOST 5632-72. Stali vysokolegированные i splavy korrozionno-stoikie, zharostoikie i zharoprochnye. Marki [There were high-alloy also alloys corrosion resistant, heat-resistant and heat resisting. Brands]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1997.
3. Gannon P., Amendola R. High-temperature, dual-atmosphere corrosion of solid-oxide fuel cell interconnects. *JOM*. 2012. No. 64. P. 1470—1476.
4. Lin Ch. K., Liu Y. A., Wu S. H., Liu C.K., Lee R.Y. Joint strength of a solid oxide fuel cell glass—ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment. *J. Power Sources*. 2015. No. 280. P. 272—288.
5. Qu W., Jian L., Hill J.M., Ivey D.G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects. *J. Power Sources*. 2006. No. 153. P. 114—124.
6. Petric A., Ling H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. No. 90. P. 1515—1520.
7. Magdefrau N.J. Evaluation of solid oxide fuel cell interconnect coatings: Reaction layer microstructure, chemistry and formation mechanisms: Abstr. Dis. of PhD. Storrs: University of Connecticut, 2013.
8. Yang Z., Xia G.G., Maupin G.D., Stevenson J.W. Evaluation of perovskite overlay coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *J. Electrochem. Soc.* 2006. No. 153. P. 1852—1858.
9. Johnson C., Orlovskaya N., Coratolo A., Cross C., Wu J., Gemmen R., Liu X. The effect of coating crystallization and substrate impurities on magnetron sputtered doped LaCrO₃ coatings for metallic solid oxide fuel cell interconnects. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. No. 34. P. 2408—2415.
10. Park B.K., Song R.H., Lee S.B., Lim T.H., Park S.J., Jung W., Lee J.W. Conformal bi-layered perovskite/spinel coating on a metallic wire network for solid oxide fuel cells via an electrodeposition-based route. *J. Power Sources*. 2017. No. 348. P. 40—47.
11. Przybylski K., Brylewski T., Durda E., Gawel R., Kruk A. Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ for IT-SOFC interconnect applications. *J. Therm. Anal. Calorimetr.* 2014. No. 116. P. 825—834.
12. Huang W., Gopalan S., Pal U.B., Basu S.N. Evaluation of electrophoretically deposited CuMn_{1.8}O₄ spinel coatings on Crofer 22 APU for solid oxide fuel cell interconnects. *J. Electrochem. Soc.* 2008. No. 155. P. 1161—1667.
13. Lee S.I., Hong J., Kim H., Son J.W., Lee J.H., Kim B.K., Lee H.W., Yoon K.J. Highly dense Mn-Co spinel coating for protection of metallic interconnect of solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 2014. No. 161. P. 1389—1394.
14. Yoon J.S., Lee J., Hwang H.J., Whang C.M., Moon J.W., Kim D.H. Lanthanum oxide-coated stainless steel for bipolar plates in solid oxide fuel cells (SOFCs). *J. Power Sources*. 2008. No. 181. P. 281—286.
15. Lim D.P., Lim D.S., Oh J.S., Lyo I.W. Influence of post-treatments on the contact resistance of plasma-sprayed La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ coating on SOFC metallic interconnector. *Surf. Coat. Technol.* 2005. No. 200. P. 1248—1251.
16. Mikkelsen L., Chen M., Hendriksen P.V., Persson A., Pryds N., Rodrigo K. Deposition of La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O₃ and MnCr₂O₄ thin films on ferritic alloy for solid oxide fuel cell application. *Surf. Coat. Technol.* 2007. No. 202. P. 1262—1266.
17. Johnson C., Gemmen R., Orlovskaya N. Nano-structured self-assembled LaCrO₃ thin film deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless steel interconnect material. *Composites. Pt. B: Engineering*. 2004. No. 35. P. 167—172.
18. Bateni M.R., Wei P., Deng X.H., Petric A. Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects. *Surf. Coat. Technol.* 2007. No. 201. P. 4677—4684.
19. Fontana S., Amendola R., Chevalier S., Piccardo P., Cabocche G., Viviani M., Molins R., Sennour M. Metallic interconnects for SOFC: Characterization of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *J. Power Sources*. 2007. No. 171. P. 652—662.
20. Ebrahimifar H., Zandrahimi M. Influence of oxide scale thickness on electrical conductivity of coated AISI 430 steel for use as interconnect in solid oxide fuel. *Ionics*. 2012. No. 18. P. 615—624.
21. Ананьев М.В., Еремин В.А., Солодянкин А.А., Яскельчик В.В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора: Пат. 2016139988 (РФ). 2016; Anan'ev M.V., Eremin V.A., Solodyankin A.A., Yaskel'chik V.V. Elektrokhimicheskii sposob naneseniiya elektroprovodyashchego oksidnogo zashchitnogo pokrytiya interkonnektora [Electrochemical way of drawing an electroconductive oxidic sheeting of an interconnector]: Pat. 2016139988 (RF). 2016.
22. Сухотин А.М. (ред.). Справочник по электрохимии. Л.: Химия. 1981; Sukhotin A.M. (Ed.) Spravochnik po elektrokhimii [Reference book on electrochemistry]. Leningrad: Khimiya, 1981.