

Подписные индексы:

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

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ **3**
2019
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 3

ISSN 0021-3438



97 700 21 3430 04

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 3. 2019

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

3 • 2019

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.

Избранные 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 Соснина О.В.

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. 9,75

Подписано в печать 14.06.2019 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», 2019 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

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., ИРНТИ, Иркутск

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

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

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

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, 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

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

McCloskey J.W. — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Oye H.A. — Prof., Dr., 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

3 • 2019

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 selected 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 Sosnina O.V.

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 9,75
Signed print 14.06.2019

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», 2019

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 (MITH), 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

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 (MITH), 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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Колесников А.В., Цыганова И.В.**
Исследование влияния флокулянтов на кинетические параметры восстановления меди в водном растворе металлическим цинком

Металлургия цветных металлов

- 12 Нагибин Г.Е., Завадяк А.В., Пузанов И.И., Прошкин А.В., Федорова Е.Н., Добросмыслов С.С., Кириллова И.А., Суходоева Н.В.**
Разработка и промышленные испытания композиционного материала на основе TiB_2 для ремонта локальных разрушений подовых блоков электролизера
- 20 Катаев А.А., Ткачёва О.Ю., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П.**
Получение лигатуры Al–B алюмотермическим восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавленных солевых флюсов

Обработка металлов давлением

- 30 Пилипенко С.В.**
Анализ влияния технологических факторов процесса холодной прокатки труб на изменение распределения Q -фактора вдоль конуса деформации

Металловедение и термическая обработка

- 36 Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А.**
Гетерофазная керамика в системе Hf–Si–Mo–B, полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования
- 47 Носова Е.А., Фадеева А.А., Стародубцева М.А.**
Исследование влияния однородности зеренной структуры на показатели пригодности к операциям листовой штамповки сплавов AlMg2 и AlMg6

Коррозия и защита металлов

- 55 Канунникова О.М., Аксенова В.В., Пушкарев Б.Е., Ладьянов В.И.**
Особенности коррозии цинкового покрытия в нейтральных средах в присутствии ингибиторов на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина
- 68 Ракоч А.Г., Предеин Н.А., Гладкова А.А., Колтыгин А.В., Ворожцова В.В.**
Разработка состава магниевого сплава для создания временных герметизирующих устройств, используемых в нефтяной промышленности

Хроника

- 77 Левашову Евгению Александровичу – 60 лет**

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V.**
Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 12 Nagibin G.E., Zavadyak A.V., Puzanov I.I., Proshkin A.V., Fedorova E.N., Dobrosmyslov S.S., Kirillova I.A., Sukhodoeva N.V.**
Development and industrial tests of composite material based on TiB_2 for repair of local destructions in electrolyzer bottom blocks
- 20 Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P.**
Production of the Al–B master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt flux medium

Pressure Treatment of Metals

- 30 Pilipenko S.V.**
Analysis of the influence of cold pipe rolling technological factors on the change in Q -factor distribution along the deformation cone

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 36 Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A.**
Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods
- 47 Nosova E.A., Fadeeva A.A., Starodubtseva M.A.**
Research of grain size homogeneity effect on sheet stamping ability characteristics of Al2Mg and Al6Mg alloys

Corrosion and Metal Protection

- 55 Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I.**
Peculiarities of zinc coating corrosion in neutral environments with inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine
- 68 Rakoch A.G., Predein N.A., Gladkova A.A., Koltygin A.V., Vorozhtsova V.V.**
Development of high-magnesium alloy composition to create a temporary seals used in oil industry

Chronicle

- 77 Evgeny Alexandrovich Levashov celebrates his 60th anniversary**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЦИНКОМ

© 2019 г. А.В. Колесников, И.В. Цыганова

Челябинский государственный университет

Статья поступила в редакцию 29.10.18 г., доработана 20.02.19 г., подписана в печать 22.02.19 г.

Изучен ряд моделей для описания процесса восстановления меди тонкодисперсным цинковым порошком в водных растворах. Опыты проводили при температурах 15–50 °С и скоростях перемешивания 40–150 об/мин в аппаратах с магнитной мешалкой. Исследовано влияние на данный процесс высокомолекулярных флокулянтов – таких, как неионогенный магнофлок 333, катионный бесфлок 6645 и анионный бесфлок 4034. В промышленных условиях указанные флокулянты применяются на стадии гидролитической очистки растворов, а затем вместе с осветленным раствором поступают на цементационную очистку. В экспериментах использовали водные растворы флокулянтов 2,5 г/л при дозировках цинковой пыли 2–4 г/л и флокулянта 50–200 мг/л. Количественно определено содержание меди в исходных и конечных растворах методом спектрофотометрического анализа с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Продолжительность опыта изменялась от 1 до 8 мин. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10–90 %. Установлено, что при низких скоростях перемешивания кинетику процесса можно описать уравнением первого порядка. При высоких же скоростях перемешивания кинетика исследуемой гетерогенной реакции в присутствии добавок флокулянтов наиболее адекватно передается уравнением изменения скорости как корня квадратного от продолжительности протекания процесса. Показано, что наибольшая константа скорости цементации наблюдается без добавления поверхностно-активных веществ. Процесс цементации в меньшей степени замедляется в присутствии анионного флокулянта, чем катионного, что согласуется с теорией электрохимических процессов и показывает, что заряд катионов меди в данных условиях лимитирует процесс цементации. При увеличении температуры сохраняются выявленные закономерности исследуемого процесса. Отмечено, что добавки высокомолекулярных веществ с относительной молекулярной массой 20 млн в количестве 50–200 мг/л тормозят процесс цементации. Такой факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где цементационная очистка от меди и других примесей проводится из растворов, содержащих флокулянты.

Ключевые слова: цинк, медь, цементация, флокулянты, кинетические уравнения, расчеты констант скоростей, модель.

Колесников А.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета (ЧелГУ) (454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129).
E-mail: avkzinc-gu@yandex.ru.

Цыганова И.В. – ассистент кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ. E-mail: arina.cyganova@mail.ru.

Для цитирования: Колесников А.В., Цыганова И.В. Исследование влияния флокулянтов на кинетические параметры восстановления меди в водном растворе металлическим цинком. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11.

Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V.

Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc

We studied a number of models for the description of copper reduction by fine zinc powder in aqueous solutions. The experiments were carried out in devices with a magnetic stirrer at mixing speeds of 40–150 rpm and temperatures of 15–50 °C. We investigated the influence exerted on the process by macromolecular flocculants such as non-ionic magnafloc 333, cationic besflok 6645 and anionic besfloc 4034. Under industrial conditions, these flocculants are used at the hydrolytic solution purification stage and then they are fed to cementing purification together with the clarified solution. Aqueous flocculant solutions of 2,5 g/l containing 2–4 g/l of zinc dust and 50–200 mg/l of flocculant were used in the experiments. Copper content in the initial and final solutions was quantitatively determined by spectrophotometric analysis with the preliminary copper transfer to the ammonia complex. Experiment duration varied from 1 to 8 min. The degree of copper reduction from solutions was 10–90 %. It was found that at low mixing rates the process kinetics can be described by the kinetic equation of the first order. At high speeds, the kinetics of the studied heterogeneous reaction with added flocculants is more adequately described by the velocity change equation as a square root of the process duration. It was shown that the highest constant of cementation rate is observed in experiments without the addition of surfactants. Anionic flocculant slows down the cementation process to a lesser extent than cationic one, which is consistent with the theory of electrochemical processes and shows that the discharge of copper cations under these conditions limits the cementation process. Regularities revealed in the studied

process remain as temperature increases. It was noted that the addition of high-molecular substances with a relative molecular mass of 20 million in an amount of 50–200 mg/l inhibit the cementation process. This fact must be taken into account in industrial conditions where cementing purification from copper and other impurities is carried out from flocculant-containing solutions.

Keywords: zinc, copper, cementation, flocculants, kinetic equations, velocity constant calculations, model.

Kolesnikov A.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University (454001, Russia, Chelyabinsk, Brat'ya Kashiriny str., 129). E-mail: avkzinc-gu@yandex.ru.

Tsyganova I.V. – assistant of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University. E-mail: arina.cyganova@mail.ru.

Citation: Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V. Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11.

Введение

Изучению процесса цементации, имеющего значительное производственное значение как в цветной металлургии, так и в гальванотехнике, посвящен ряд работ [1–18]. Так, цементационная очистка растворов от примесей цинковой пылью находит применение в гидрометаллургии цинка при подготовке растворов для электролиза цинка.

Как отмечено в работах [1, 19–22], очистка растворов цементацией (металлическим цинковым порошком — цинковой пылью) основана на принципе, сходном с работой гальванических элементов и электрохимической коррозией технических металлов, содержащих примеси с низким перенапряжением водорода. При этом в общей химической реакции окисление (анодный процесс) и восстановление (катодный процесс) протекают на разных участках одной и той же частицы металла, энергетически для этого более выгодных, что возможно из-за наличия проводящей среды. Поэтому скорость реакции вытеснения типа $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ определяется скоростями анодного ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$) и катодного ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$) процессов, которые зависят от своего потенциала и других факторов, характеризующих любой электрохимический процесс.

Скорость вытеснения металла с электроположительным потенциалом металлом с электроотрицательным или менее электроположительным потенциалом не постоянна во времени. Например, при цементации меди цинком при появлении первых же количеств меди на поверхности цементирующихся зерен цинка образуется короткозамкнутая гальваническая пара. Через эту систему начинает протекать ток определенной силы. Прохождение тока через электроды цинк—медь вызывает поляризацию, которая выражается сдвигом потенциала цинка, работающего анодом, к более положи-

тельным значениям и сдвигом потенциала меди, работающей катодом, к более отрицательным значениям [19].

Такое положение могло бы сохраниться, если бы поверхности цинка и меди не изменялись в процессе цементации. Однако практически поверхность цементирующего металла, образующего анодные участки, постепенно покрывается выделяемым металлом — медью, и поверхность анодов уменьшается, а катодов — увеличивается. Кроме исходных потенциалов обоих металлов, как указывается в работе [23], и их поляризуемости, определенную роль играют и другие факторы, обычно влияющие на скорость любого электрохимического процесса. Так, при малом значении концентрации выделяемого металла в растворе и значительной скорости собственно электрохимической стадии решающее влияние на скорость цементации могут оказывать скорость диффузии ионов выделяемого металла к поверхности зерен, а также диффузия ионов цементирующего металла в глубь раствора через слой осевшего на нем вытесненного металла [1]. Присутствующие в растворе катионы водорода и кислород могут замедлять выделение металла вследствие их восстановления на катодных участках.

В публикации [20] рассмотрены показатели цементации меди цинковой пылью при трех температурах: 15, 20 и 25 °С. Показано, что добавка флокулянтов в количестве 50 мг/л снижает скорость восстановления меди и кажущиеся энергии активации. В [11–13] также выявлено отрицательное влияние на процесс цементации кадмия добавок ПАВ. В статье [1] отмечено, что электрохимические процессы, протекающие при цементации и электрохимической коррозии, во многом аналогичны. Авторы [21] считают, что цементация —

электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. При цементации, как и в случае электрохимической коррозии, на гетерогенной поверхности возникает множество макро- и микрогальванических элементов, анодные участки которых образованы цементирующим металлом, а катодные — цементируемым. На катодных участках в процессе цементации меди также происходит восстановление водорода как из молекул воды, так и из образующихся в системе за счет гидролиза солей металлов [1].

Изучению процесса цементации посвящен ряд исследований с применением различных методик. В них использовали более отрицательный материал в виде пластины или порошка. Как отмечено в работе [22], многочисленные опыты по исследованию кинетики цементации показали, что в большинстве случаев процесс не описывается уравнениями реакций первого порядка и высших порядков. Установлено, что на скорость процесса цементации существенное влияние оказывает пленка осаждающего цементного металла. Отмечено, что непрерывная цементация с получением толстых слоев металла возможна благодаря пористости пленки осаждающего металла. В работе [22] указывается, что при достаточной толщине пленки скорость цементации определяется скоростью диффузии, а при ее малой толщине, а также высокой пористости — скоростью химической реакции.

Результаты ряда исследований по реакциям вытеснения меди из растворов CuCl_2 цинковой пластиной и из раствора сульфата меди железной пластиной, осаждения цинка из растворов цинката натрия на алюминии и теоретический анализ приводят к параболической зависимости толщины слоя цементного металла (h) от времени (τ) для широкого интервала выдержек, что удовлетворительно описывается уравнением $h = BN_0\sqrt{\tau}$, где N_0 — исходная концентрация восстанавливаемого металла, B — коэффициент, справедливый в кинетической области протекания процесса [22].

В работах Г.М. Вольдмана и А.Н. Зеликмана [21], В.К. Гаркуна и И.А. Кузина [24], М.И. Алкацева [23] отмечается, что скорость цементации контролируется процессом восстановления ионов, протекающим в предельном токе. Осаждение идет на внешней поверхности катодных участков. Катодная поверхность все время остается постоянной. Указанные авторы для описания процесса использовали уравнение первого порядка по concentra-

ции ионов в растворе. Авторы М.Л. Епископосян и И.А. Каковский отмечают, что при цементации ионов меди и серебра железом скорость процесса зависит от корня квадратного величины скорости вращения диска [24]. Б.В. Дроздов при цементации ионов меди из сульфатного раствора никелевым порошком вывел уравнение, принимая, что заряд ионов восстанавливаемого металла происходит при предельном токе на внешней поверхности металла, а значение активной поверхности пропорционально количеству осевшего металла [24]. В.Л. Хейфец и А.Л. Ротинян [1], приняв, что скорости как катодной, так и анодной реакций определяются практически целиком электрохимической поляризацией и рядом других допущений, вывели уравнение цементации, в которое вошли порядки реакций и кажущиеся коэффициенты переноса.

Анализируя вышеупомянутые работы, следует отметить, что только в исследованиях [1, 6, 20, 23] в процессе цементации ионов кобальта, никеля, кадмия и меди использовалась цинковая пыль. Для описания кинетики процесса в основном применяли уравнение первого порядка или ограничивались получением зависимостей от разных факторов, используя, в частности, метод математического планирования эксперимента.

Цель данной работы — поиск кинетических уравнений описания процесса восстановления меди в водных растворах тонкодисперсным цинковым порошком (цинковой пылью) и изучение влияния на этот процесс высокомолекулярных флокулянтов в широком диапазоне параметров.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования восстановления меди цинковой пылью использовали следующие реактивы и вещества: пятиводный сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ, цинковая пыль крупностью +0,063—0,2 мм с содержанием металлического цинка 95—99 %, растворы ПАВ — неионогенный флокулянт магнофлок 333 (М333), катионный бесфлок 6645 (Б6645) и анионный бесфлок 4034 (Б4034). В экспериментах применяли водные растворы сульфата меди (0,025 моль/л) и флокулянтов (2,5 г/л) при дозировках цинковой пыли и флокулянта 2—4 г/л и 50—200 мг/л соответственно. Опыты проводили при разных температурах, расходах флокулянтов, продолжительности цементации и скоростях перемешивания. Анализ концентрации

меди в исходных и конечных растворах выполняли спектрофотометрическим методом с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10–90 %.

Результаты исследований

В первой серии опытов исследовали цементацию меди цинковой пылью (2–4 г/л) при температурах $t = 24 \div 50$ °С, скоростях перемешивания 40–50 об/мин в присутствии флокулянтов М333 и Б6645. Расчет константы скорости цементации меди (k) проводили по кинетическому уравнению 1-го порядка [21]:

$$dC/d\tau = -kCS/P, \quad (1)$$

где S — поверхность цинковой пыли, P — объем реагирования (S и P приняты постоянными), C — текущая концентрация меди в растворе.

В соответствии с уравнением (1) константа скорости восстановления меди в промежуток времени ($\tau_n - \tau_{n-1}$) определялась следующим образом:

$$k = \frac{60\Delta}{C_{cp}(\tau_n - \tau_{n-1})} [\text{ч}^{-1}], \quad (2)$$

где $\Delta = C_{n-1} - C_n$; $C_{cp} = (C_{n-1} + C_n)/2$.

В табл. 1 представлены усредненные по расходу цинковой пыли константы скорости цементации при температурах 24, 35, 50 °С, а на рис. 1 — значения k_{cp} для этих температур в зависимости от расхода цинковой пыли.

По данным табл. 1 и рис. 1, наибольшая константа скорости цементации меди наблюдается в опытах без добавок флокулянтов, а наименьшая — в присутствии катионного флокулянта марки Б6645 при всех расходах цинковой пыли. С увеличением температуры указанная закономерность изменения величины k сохраняется.

Таблица 1
Усредненные расчетные константы скорости цементации меди по 8 параллельным опытам и ошибки их определения

Наличие ПАВ	$k_{cp}, \text{ч}^{-1}$, при $t, \text{°C}$		
	24	35	50
Отсутствует	$4,06 \pm 0,45$	$5,15 \pm 0,59$	$7,7 \pm 0,59$
М333	$2,2 \pm 0,29$	$3,11 \pm 0,46$	$3,86 \pm 0,33$
Б6645	$1,79 \pm 0,28$	$1,14 \pm 0,34$	$2,26 \pm 0,52$

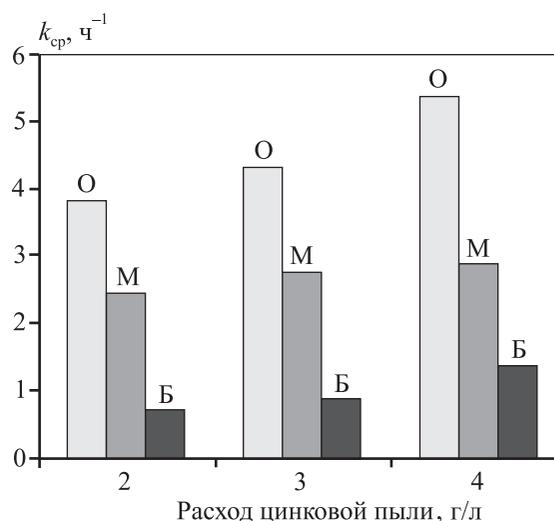


Рис. 1. Изменение средней константы скорости цементации меди при добавке флокулянтов в зависимости от расхода цинковой пыли
О — отсутствие ПАВ, М — М333, Б — Б6645

Результаты расчетов кажущейся энергии активации процесса цементации меди по уравнению Аррениуса $K = K_0 \exp[-E_a/(RT)]$ приведены в табл. 2. Расчетный критерий Фишера ($F_{расч}$) определяли, используя электронную таблицу Excel. Табличный критический критерий ($F_{крит}$) для уровня значимости 95 % составлял для всех данных 161,45. При $F_{расч} > 161,45$ уравнение адекватно описывает экспериментальные данные.

В табл. 3 представлены усредненные (по расходу цинковой пыли (2, 3, 4 г/л) и флокулянта (100, 200 мг/л)) показатели кинетики восстановления меди — кажущаяся энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (K_0). Следует отметить, что с увеличением количества добавки флокулянта со 100 до 200 мг/л показатели скорости цементации практически не изменились.

Из данных табл. 3 следует, что при введении в раствор флокулянтов возрастает энергия активации процесса цементации меди, и наибольшая ее величина наблюдается в присутствии Б6645. Скорость процесса при наличии этого флокулянта снижается не только за счет высокой энергии активации, но и ввиду уменьшения величины предэкспоненты. Более низкая скорость цементации при использовании катионного флокулянта Б6645, по сравнению с неионогенным М333, указывает на то, что лимитирующей стадией процесса в исследованном температурном интервале можно считать разряд катионов меди на цинковой пыли. Из теории электрохимических процессов известно,

Таблица 2

Значения кинетических параметров процесса цементации меди и расчетный критерий Фишера с доверительной вероятностью 95 %

Раствор	Расход Zn-пыли, г/л	Расход ПАВ, мг/л	E_a , кДж/моль	K_0	$F_{расч}$
Без ПАВ	2	200	$22,30 \pm 4,40$	$4,34 \pm 0,74$	25,8
	3	200	$23,06 \pm 0,54$	$4,52 \pm 0,09$	1790,9
	4	200	$24,62 \pm 1,59$	$4,08 \pm 0,27$	241,7
	4	100	$25,70 \pm 5,01$	$5,07 \pm 0,85$	26,9
М333	2	200	$35,18 \pm 0,65$	$6,30 \pm 0,11$	2895,8
	3	200	$32,16 \pm 0,30$	$5,84 \pm 0,05$	11824,0
	4	200	$24,00 \pm 7,68$	$4,50 \pm 1,30$	9,8
	4	100	$24,89 \pm 2,59$	$4,62 \pm 0,64$	92,4
Б6645	2	200	$35,24 \pm 7,53$	$5,77 \pm 1,28$	21,9
	3	200	$34,46 \pm 2,12$	$5,73 \pm 0,36$	262,4
	4	200	$25,13 \pm 7,83$	$4,41 \pm 1,33$	10,3
	4	100	$24,16 \pm 15,22$	$4,17 \pm 2,58$	2,5

Таблица 3

Усредненные кинетические параметры процесса цементации меди

Наличие ПАВ	E_a , кДж/моль	K_0
Отсутствует	23,92	4,7
М333	29,06	5,32
Б6645	29,75	5,02

что катионные поверхностно-активные вещества при наличии специфической адсорбции должны повышать катодную поляризацию разряда меди

в связи с возрастанием диффузного потенциала [12, 13].

В следующей серии опытов исследовали кинетику восстановления меди цинковой пылью при ее расходе 2 г/л, температурах 15, 20 и 25 °С, в присутствии 50 мг/л флокулянтов М333, Б6645 и Б4034, продолжительности цементации 1–8 мин, скорости перемешивания 140–150 об/мин.

На рис. 2 представлены результаты восстановления меди в водном растворе цинковой пылью при температурах 15, 20 и 25 °С.

Из данных рис. 2 можно сделать заключение, что линейные участки кинетических кривых рас-

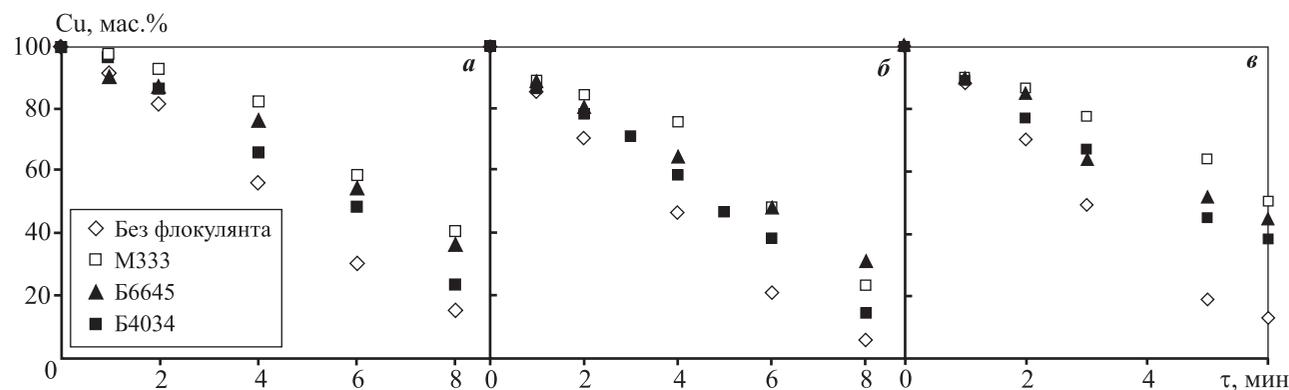


Рис. 2. Остаточная концентрация меди в растворе в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах $t = 15$ (а), 20 (б) и 25 (в) °С

полагаются на отдельных временных отрезках. Как правило, процесс цементации в начальный период идет медленно, что определяется существованием индукционного периода, и замедляется в конце вследствие снижения концентрации меди в растворе.

Как и в первой серии опытов, наименьшие показатели цементации меди зафиксированы при добавках флокулянта Б6645 независимо от температуры. Обработку кинетических кривых проводили по уравнениям нулевого, дробного и первого порядков (табл. 4), а также по параболической зависимости скорости от времени. В последнем случае расчет констант скорости выполнен по кинетическому уравнению изменения концентрации меди в растворе [22]:

$$k = C/\tau^{1/2}.$$

Результаты расчетов кажущейся энергии активации по уравнению Аррениуса приведены в табл. 5. При этом зафиксированы высокие ошибки в ее определении, особенно для процессов, описываемых уравнениями дробного и первого порядков.

Таблица 4
Уравнения и константы скорости цементации

Порядок реакции по концентрации Cu^{2+}	Уравнение скорости реакции	Уравнение константы скорости
Нулевой	$-dC/d\tau = kS/P$	$k_0 = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$
Дробный ($1/2$)	$-dC/d\tau = kC^{1/2}S/P$	$k_{1/2} = \frac{\Delta C}{C_{cp}^{1/2} \Delta \tau}$
Первый	$-dC/d\tau = kCS/P$	$k_1 = \frac{\Delta C}{C_{cp} \Delta \tau}$
Примечание. S – площадь поверхности цинковой пыли; P – реакционный объем; C – текущая концентрация; S и P приняты постоянными; $\Delta C = C_{n-1} - C_n$; $C_{cp} = (C_{n-1} + C_n)/2$.		

ков. Следовательно, в выбранной области исследования они не могут быть применены для описания кинетики гетерогенной реакции.

Таким образом, наиболее приемлемой для условий второй серии исследований можно считать модель, представленную в работе [22], в которой скорость процесса зависит от корня квадратного продолжительности протекания процесса.

Как показано в работе [23], влияние ПАВ на процессы цементации заключается в том, что они, адсорбируясь на поверхности цементационных элементов, создают дополнительное сопротивление в электрической цепи, в результате чего снижается ток. В макроэлектролизе заданный ток поддерживается путем изменения подводимого к ванне напряжения. В маломощных цементационных элементах преодоление дополнительного сопротивления происходит за счет снижения ЭДС гальванических пар, что ведет к уменьшению скорости цементационного процесса. В конечном итоге наличие ПАВ в растворах, подвергаемых цементации, как считает автор [22], ведет к увеличению времени процесса, необходимого для достижения заданного остаточного содержания осаждаемого металла в растворах, что было показано нами на модельной реакции цементации меди цинковой пылью в присутствии флокулянтов.

Заключение

Таким образом, при цементации меди цинковой пылью при температурах 24–50 °С, скорости перемешивания 40–50 об/мин, расходе цинковой пыли 2–4 г/л, добавке флокулянтов 100, 200 мг/л и продолжительности процесса 5–15 мин кинетика процесса описывается уравнением первого порядка по концентрации меди в растворе. Скорость восстановления меди при температурах 15–25 °С, скорости перемешивания 140–150 об/мин, расходе цинковой пыли 2 г/л, добавке флокулянтов 50 мг/л и продолжительности 1–8 мин наиболее приемле-

Таблица 5
Кажущиеся энергии активации (E_a , кДж/моль) для различных моделей цементации

Порядок реакции по концентрации Cu^{2+}	Без добавки ПАВ	Б6645	Б4034
Нулевой	17,9 ± 0,92	15,93 ± 3,63	8,13 ± 1,20
Дробный ($1/2$)	17,53 ± 2,75	20,71 ± 8,28	5,92 ± 3,57
Первый	14,34 ± 8,28	12,75 ± 7,36	3,07 ± 1,05
$C = k\tau^{0,5}$ [22]	42,38 ± 7,27	22,47 ± 0,83	25,01 ± 0,63

мо описывается как функция от корня квадратного продолжительности протекания процесса. Полученное отличие описания экспериментальных данных связано с зависимостью скорости протекания процесса от температуры и скорости перемешивания. Скорость цементации меди без ПАВ при $t = 24 \div 50$ °С составила 0,0073 г-экв/(л·мин), при $t = 15 \div 25$ °С — 0,0022 г-экв/(л·мин), еще большая разница в скорости цементации меди наблюдается при использовании добавок флокулянтов.

При увеличении скорости перемешивания с 50 до 150 об/мин скорость цементации возрастает. В работе показано, что в этом случае изменяются кинетические уравнения и константы гетерогенных химических реакций. Отмечено, что замедление скорости реакции на начальных участках кинетической кривой (до 2 мин от начала процесса) в присутствии флокулянтов связано с ингибированием процесса за счет адсорбции флокулянта на цинке, что приводит к замедлению образования на поверхности короткозамкнутых гальванических пар. Установлено, что неионогенные и анионные флокулянты в меньшей степени тормозят процесс цементации меди по сравнению с катионными флокулянтами, которые при наличии специфической адсорбции должны повышать катодную поляризацию разряда меди в связи с возрастанием диффузного потенциала. Такое поведение разнозаряженных флокулянтов позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией в данном процессе является разряд меди на цинке.

Показано, что добавки высокомолекулярных веществ (молекулярная масса — 20 млн) в количестве 50—200 мг/л тормозят процесс цементации. Этот факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где цементационная очистка от меди и других примесей проводится из растворов, содержащих флокулянты.

Литература/References

1. Колесников А.В., Працкова С.Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. Рига: Palmarium Academic Publishing, 2017.
Kolesnikov A.V., Pratskova S.E. Theory and practice of purification of solutions of zinc dust in hydrometallurgy. Experimental and theoretical data. Riga: Palmarium Academic Publishing, 2017 (In Russ.).
2. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981.
3. *Alkatsev M.I.* The processes of cementation in nonferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).
4. Айдаров Р.Ж., Айдарова П.И., Шишкин В.И., Усенов А.У. Влияние содержания меди на процесс медно-кадмиевой очистки цинкового электролита. *Цвет. металлургия*. 1971. No. 2. С. 27—29.
Aidarov R.Zh., Aidarova P.I., Shishkin V.I., Usenov A.U. Influence of copper content on the process of copper-cadmium purification of zinc electrolyte. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1971. No. 2. P. 27—29 (In Russ.).
5. Салин А.А. О глубокой очистке цинкового электролита. *Цвет. металлы*. 1964. No. 7. С. 46—51.
Salin A.A. About deep cleaning of zinc electrolyte. *Tsvetnyye metally*. 1964. No. 7. P. 46—51 (In Russ.).
6. Григорьев В.Д., Садыков С.Б., Сапрыгин А.Ф., Набойченко С.С. Совершенствование технологии очистки цинковых растворов от примесей легированной цинковой пылью. *Цвет. металлургия*. 2004. No. 1. С. 15—18.
Grigor'ev V.D., Sadykov S.B., Saprygin A.F., Naboichenko S.S. Improvement of technology of cleaning of zinc solutions from admixtures of alloy zinc dust. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2004. No. 1. P. 15—18 (In Russ.).
7. Саркисян Н.С., Епископосян М.Л. Кинетика цементации кадмия цинком из сульфатных и хлоридных растворов. *Цвет. металлы*. 1980. No. 2. С. 24—26.
Sarkisyan N.S., Episkoposyan M.L. Kinetics of cadmium cementation with zinc from sulphate and chloride solutions. *Tsvetnyye metally*. 1980. No. 2. P. 24—26 (In Russ.).
8. Крупкова Данута. Cementation treatment of industrial solutions of zinc sulfate. *Rud Imetaleniezgel*. 1979. Vol. 24. No. 2. P. 65—75.
9. Quathers R. The method of purification of the electrolyte in hydrometallurgy of zinc. *Metallurgie*. 1976. Vol. 16. No. 3. P. 164—166.
10. Singh V. Technological progress in the purification of zinc electrolyte at the hydrometallurgical plant, which reduced the consumption of zinc dust. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 40. No. 1—2. P. 247—262.
11. Левин А.И. О применении ПАВ в электрохимии тяжелых цветных металлов. *Цвет. металлы*. 1980. No. 8. С. 12—16.
Levin A.I. On the use surfactants in the electrochemistry of heavy non-ferrous metals. *Tsvetnyye metally*. 1980. No. 8. P. 12—16 (In Russ.).
12. Каравастева М. The influence of certain surfactants on the cementation of cobalt with zinc powder from zinc sulfate solutions. *Can. Met. Quart.* 2001. Vol. 40. No. 2. P. 179—184.
13. Каравастева М. Influence of surfactants on the cemen-

- tation of Nickel by zinc powder from zinc sulfate solutions in the presence of copper. *Can. Met. Quart.* 1999. Vol. 38. No. 3. P. 207—209.
13. *Karavasteva M.* The effect of copper on the cementation of cadmium by zinc powder in the presence of surfactants. *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 48. No. 3. P. 361—366.
14. *Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В., Болдырев В.В., Павлов А.Д., Черняков М.А.* Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей: Пат. 2282671 (РФ). 2006.
Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kolesnikov A.V., Boldyrev V.V., Pavlov A.D., Chernyakov M.A. The method of purification of zinc sulphate solutions from impurities: Pat. 2282671 (RF). 2006 (In Russ.).
15. *Antsinger Andreas.* On the influence of impurities in the electrolyte on the current output and specific power consumption of zinc solutions. *Erzmetall.* 1989. Vol. 42. No. 12. P. 553—559.
16. *Vander Pas. V., Dreisinger D.B.* Fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. No. 43. P. 187—205.
17. *Dajin Yang, Gang Xie, Guisheng Zeng.* The mechanism of removal of cobalt from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 1. P. 62—66.
18. *Nelson A., Demopoulos G.P., Houlachi G.* The effect of solution constituents and novel activator on cobalt cementation. *Can. Met. Quart.* 2000. Vol. 39. No. 2. P. 175—186.
19. Прикладная электрохимия: Учеб. для вузов. Под ред. А.П. Томилова. М.: Химия, 1984.
Applied electrochemistry: Text-book for universities. Ed. A.P. Tomilov. Moscow: Chemistry, 1984 (In Russ.).
20. *Колесников А.В.* Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. No. 1. С. 46—55.
Kolesnikov A.V. Copper reduction with metallic zinc in aqueous solutions in the presence of high-molecular surfactants. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2016. Vol. 18. No. 1. P. 46—55 (In Russ.).
21. *Вольдман Г.М., Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
Vol'dman G.M., Zelikman A.N. Theory of hydrometallurgical processes. Moscow: Intermet Engineering, 2003 (In Russ.).
22. *Берман И.А.* К вопросу о методике исследования и подходе к механизму гетерогенной реакции вытеснения из раствора ионов более благородного металла менее благородным. *Журн. физ. химии*. 1958. Т. 32. No. 9. С. 1971—1979.
Berman I.A. To the question of the research method and approach to the mechanism of heterogeneous reaction of displacement of more noble metal ions from the solution less noble. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1958. Vol. 32. No. 9. P. 1971—1979 (In Russ.).
23. *Алкацев М.И.* Теоретические основы процессов цементации. Владикавказ: Терек, 1994.
Alkatsev M.I. Theoretical bases of processes of cementation. Vladikavkaz: Terek, 1994 (In Russ.).
24. *Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А.* Теоретическая электрохимия. Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1981.
Rotinyan A.L., Tikhonov K.I., Shoshina I.A. Theoretical electrochemistry. Leningrad: Khimiya, 1981.

РАЗРАБОТКА И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ TiB_2 ДЛЯ РЕМОНТА ЛОКАЛЬНЫХ РАЗРУШЕНИЙ ПОДОВЫХ БЛОКОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

© 2019 г. Г.Е. Нагибин, А.В. Завадяк, И.И. Пузанов, А.В. Прошкин, Е.Н. Федорова,
С.С. Добросмыслов, И.А. Кириллова, Н.В. Суходоева

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

ООО «Объединенная компания «РУСАЛ Инженерно-технологический центр» (ООО «РУСАЛ ИТЦ»),
г. Красноярск

Институт вычислительных технологий СО РАН (ИВТ СО РАН), Красноярский филиал
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН» (ФИЦ КНЦ СО РАН),
г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 25.09.18 г., доработана 25.12.18 г., подписана в печать 28.12.18 г.

Разработаны состав и технология получения ремонтной смеси, состоящей из неформованного корунда с композиционным, смачиваемым алюминием покрытием TiB_2-C , для ремонта локальных разрушений подовых блоков без остановки электролизера. Предложенное техническое решение позволило уменьшить износ подины и повысить срок службы алюминиевого электролизера на 6 мес. Для получения ремонтной смеси оптимального состава использовали порошок диборида титана с огнеупорным порошкообразным связующим в соотношении 50 : 50 (мас.%). Полученной смесью связующего и диборида титана покрывали неформованный корунд. Далее материал сушили при температуре 150 °С и подвергали термообработке в углеродной засыпке при $t = 700 \pm 900$ °С. В результате обжига в восстановительной среде на поверхности неформованного корунда формируется композиционный материал TiB_2-C с содержанием углерода 15–20 мас.%. Качественная оценка свойств разработанного композиционного покрытия показывает, что после обжига оно имеет достаточно высокую твердость, износостойкость, адгезию к основе. Для проведения опытно-промышленных испытаний ремонтную смесь заливали расплавленным алюминием, в результате чего была получена ремонтная масса состава $Al-TiB_2-C$ в виде плит. Проведенные опытно-промышленные испытания ремонтной массы на действующем электролизере РА-400 в опытном цехе ОАО «РУСАЛ-Саяногорск» показали, что через 3 мес. после ремонта локальных разрушений без остановки электролизной ванны удалось замедлить износ подины. Об этом факте свидетельствует уменьшение среднего значения глубины повреждения на 13 % при стабильном значении силы тока 4,7–4,8 кА/блэм после ремонта. Таким образом, локальное использование ремонтной массы замедлило общий износ катодной поверхности и позволило продлить срок службы электролизера.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, подовый блок, локальный ремонт, диборид титана, композиционное покрытие, износ.

Нагибин Г.Е. — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Проектирование зданий и экспертиза недвижимости» Инженерно-строительного института СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Борисова, 20). E-mail: Nagibin1@gmail.com.

Завадяк А.В. — зам. директора по созданию высокоамперных технологий, инженерно-технологическая дирекция алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660067, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37). E-mail: Andrey.Zavadyak@rusal.com.

Пузанов И.И. — менеджер, инженерно-технологическая дирекция алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Iliya.Puzanov@rusal.com.

Прошкин А.В. — докт. техн. наук, нач.-к лаборатории углеродных и футеровочных материалов, инженерно-технологическая дирекция алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Aleksandr.Proshkin@rusal.com.

Федорова Е.Н. — канд. техн. наук, доцент кафедры прикладной механики Политехнического института СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Борисова, 20), ст. науч. сотр. ИВТ СО РАН, Красноярский филиал (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 53). E-mail: Fefedorova@sfu-kras.ru.

Добросмыслов С.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Проектирование зданий и экспертиза недвижимости» Инженерно-строительного института СФУ, науч. сотр. ФИЦ КНЦ СО РАН (660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50). E-mail: Dobrosmislov.s.s@gmail.com.

Кириллова И.А. – канд. техн. наук, ассистент кафедры «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов» Института цветных металлов и материаловедения СФУ (660122, г. Красноярск, ул. Академика Павлова, 77-2). E-mail: Iakirillova17@gmail.com.

Суходоева Н.В. – инженер кафедры прикладной механики Политехнического института СФУ. E-mail: Suhodoevanadezda@gmail.com.

Для цитирования: *Нагибин Г.Е., Завадяк А.В., Пузанов И.И., Прошкин А.В., Федорова Е.Н., Добросмыслов С.С., Кириллова И.А., Суходоева Н.В.* Разработка и промышленные испытания композиционного материала на основе TiB_2 для ремонта локальных разрушений подовых блоков электролизера. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 3. С. 12–19. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-12-19.

Nagibin G.E., Zavadyak A.V., Puzanov I.I., Proshkin A.V., Fedorova E.N., Dobrosmyslov S.S., Kirillova I.A., Sukhodoeva N.V.

Development and industrial tests of composite material based on TiB_2 for repair of local destructions in electrolyzer bottom blocks

The paper presents the developed composition and technology for obtaining a repair mixture consisting of lumped corundum with a TiB_2 -C composite coating wettable with aluminum for restoration of local bottom block fractures without electrolyzer stops. The proposed technical solution made it possible to reduce bottom wear and increase aluminum electrolyzer service life by 6 months. A mixture of titanium diboride powder and a refractory powder-like binder in a ratio of 50 : 50 (wt.%) was used to obtain the repair mixture with an optimal composition. Then the lumped corundum was coated with the obtained mixture, dried at 150 °C and after that heat-treated under a carbon-bed at $t = 700\pm 900$ °C. As a result of reducing firing the TiB_2 -C composite material with a carbon content of 15–20 wt.% was formed on the surface of lumped corundum. A qualitative evaluation of the properties of the developed composite coating shows that the coating has a sufficiently high hardness, wear resistance and adhesion to the substrate after the heat treatment. For pilot testing, the repair mixture was covered with molten aluminum to obtain an Al- TiB_2 -C repair mass in the form of plates. The pilot testing of the repair mass on the 400 kA operating electrolyzer in the RUSAL-Sayanogorsk pilot shop showed that the bottom wear have slowed down 3 months after the local fractures were restored without electrolysis bath stops. This fact is evidenced by a 13 % decrease in the average depth of fractures with a stable current value of 4,7–4,8 kA/bloom after repair. Thus, the locally used repair mass slowed that the overall wear of the cathode surface and allowed to extend the electrolyzer life.

Keywords: aluminum electrolyzer, bottom block, restoration, titanium diboride, composite coating, wear.

Nagibin G.E. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), assistant prof. of Designing of buildings and expertise of real estate Department of Institute of Engineering and Construction of Siberian Federal University (SFU) (660074, Russia, Krasnoyarsk, Borisova str., 20). E-mail: Nagibin1@gmail.com.

Zavadyak A.V. – deputy director on high-amperage technology creation of Engineering and Technology Directorate of aluminium production, LLC UC RusAl (660067, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37/1). E-mail: Andrey.Zavadyak@rusal.com.

Puzanov I.I. – manager, Engineering and Technology Directorate of aluminium production, LLC UC RusAl. E-mail: Iliya.Puzanov@rusal.com.

Proshkin A.V. – Dr. Sci. (Tech.), head of laboratory of carbon and wearing materials of Engineering and Technology Directorate of aluminium production, LLC UC RusAl. E-mail: Aleksandr.Proshkin@rusal.com.

Fedorova E.N. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of Applied Mechanics Department of Polytechnic Institute of SFU (660074, Russia, Krasnoyarsk, Borisova str., 20), senior researcher of Institute of Computational Technologies of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS), Krasnoyarsk branch (660049, Russia, Krasnoyarsk, Mira str., 53). E-mail: Fefedorova@sfu-kras.ru.

Dobrosmyslov S.S. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of Designing of buildings and expertise of real estate Department of Institute of Engineering and Construction of SFU, researcher of Krasnoyarsk Scientific Centre of SB RAS (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok str., 50). E-mail: Dobrosmislov.s.s@gmail.com.

Kirillova I.A. – Cand. Sci. (Tech.), assistant of the Department «Composite materials and physics-chemistry of metallurgical processes» of the Institute of Non-Ferrous Metals and Materials Science of SFU (660122, Russia, Krasnoyarsk, Academic Pavlova str., 77-2). E-mail: Iakirillova17@gmail.com.

Sukhodoeva N.V. – engineer of Applied Mechanics Department of Polytechnic Institute of SFU. E-mail: Suhodoevanadezda@gmail.com.

Citation: *Nagibin G.E., Zavadyak A.V., Puzanov I.I., Proshkin A.V., Fedorova E.N., Dobrosmyslov S.S., Kirillova I.A., Sukhodoeva N.V.* Development and industrial tests of composite material based on TiB_2 for repair of local destructions in electrolyzer bottom blocks. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2019. No. 3. P. 12–19 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-12-19.

Введение

Актуальной задачей алюминиевой промышленности, наряду с повышением мощности электролизеров, является создание эффективных, экологически безопасных технологий [1–3]. Увеличение амперной нагрузки и катодной плотности тока, что характерно для высокоамперных электролизеров с обожженными анодами типа РА-400, РА-550, приводит к изменению кинетики физико-химических процессов взаимодействия криолит-глиноземного расплава с углеграфитовой подиной [4]. Катодная подина — один из наиболее уязвимых элементов конструкции электролизера, определяющих срок его службы. Поверхность углеграфитового катода подвергается непрерывному износу со скоростью от 10 до 30 мм/год и выше, при этом скорость износа увеличивается с ростом силы тока и повышением степени графитизации [1, 5].

Наиболее интенсивно процесс износа подового блока протекает в областях с высокими плотностями — в зоне бортовой футеровки непосредственно над блюмсами. Середина подового блока в меньшей степени подвергается эрозии. Таким образом, профиль износа (эрозии) подины стремится к *W*-образной форме [1, 6].

Эрозия катодных блоков является причиной раннего выхода электролизера из строя. Как правило, замена катодной подины (полная или частичная) требует отключения электролизера, слива металла и электролита, демонтажа анодного устройства, удаления остатков застывшего металла и электролита из ванны с последующим удалением изношенной угольной футеровки [7]. Для обновления изношенной подины осуществляют замену некоторых катодных блоков либо на новые, либо на один блок на всю толщину подины из неэлектропроводящего огнеупорного материала, например винипласта [8–12]. Недостатком такого способа являются полная остановка и запуск электролизера, как после капитального ремонта. Кроме того, не обеспечивается монолитность подины, что требует создания временной защиты места ремонта и дополнительных затрат на обслуживание.

Авторским коллективом [13] предложен способ ремонта футеровки без остановки электролизера, включающий предварительную расчистку разрушенных мест и забивку их массой из смеси магнетитового порошка и алюминия. Смесь на-

носят последовательно чередующимися слоями. Данная методика позволяет создать композиционный материал с высокими износостойкостью и электропроводностью благодаря добавке $MgCO_3$ и пропитке жидким алюминием.

Существуют альтернативные способы ремонта без отключения электролизера, в которых учитывается неравномерный износ подины. Для замедления процесса ее разрушения места максимального износа засыпают смесями разного состава, в частности отходами боя блоков из карбида кремния, периклазовыми порошками с различным гранулометрическим составом или смесью, полученной в результате сплавления фторсодержащих солей (AlF_3 и CaF_2) электролитического производства алюминия [4]. При таких способах ремонта нарушается однородность подины, и значения удельного сопротивления в местах ремонта превышают 10–40 мкОм·см (в зависимости от степени графитизации). В результате происходит перераспределение тока, и степень износа увеличивается на других участках подины. К недостаткам перечисленных способов также относятся применение материалов, не смачиваемых алюминием, и необходимость использования высоких температур для сплавления компонентов, что снижает экономическую эффективность ремонта.

Основная идея предлагаемого в данной работе технического решения — разработать электропроводящий ремонтный материал, характеризующийся высокой износостойкостью при низкой себестоимости ремонта. Реализация этой идеи возможна при использовании смачиваемых алюминия компонентов, существенно повышающих функциональные свойства материала. Наиболее перспективным Al-смачиваемым веществом — основой ремонтного материала — является диборид титана (TiB_2) как жаропрочный материал, обладающий высокой твердостью, низким электросопротивлением, химической стойкостью в жидком алюминии, а также стойкостью к тепловым ударам [14–18]. Применение композиционных покрытий состава TiB_2 —C способствует образованию многочисленных токопроводящих прожилок в объеме материала, заполняющего поврежденные места, что позволяет сохранить токораспределение по блюмсам и предотвратить дальнейший локальный износ подовых блоков [19, 20].

Таким образом, целью данного исследования является разработка состава ремонтного материала с композиционным покрытием на основе TiB_2

и способа ремонта локальных разрушений подины без остановки электролизера. Данное техническое решение позволит уменьшить износ катодной поверхности и продлить срок ее службы.

Исходные материалы и методики исследования

В качестве исходных компонентов для получения ремонтной смеси использовались: корунд (ТУ 3988-012-00658716-2002, производитель АО «РУСАЛ Бокситогорск»), порошок диборида титана PA-2 (ТУ 6-09-03-75, ОАО «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург) и технологическая добавка — огнеупорное связующее (ОАО «Полипласт-УралСиб», г. Первоуральск), представляющая собой сульфированные продукты реакции взаимодействия нафталина с формальдегидом с коксовым остатком не менее 15 мас.% (ТУ 5746-062-58042865-2011).

Гранулометрический состав исходных порошков TiB_2 определяли с помощью лазерного прибора для измерения размера частиц «Analysette 22 MicroTec plus» (Fritsch, Германия) согласно методике ISO 13320:2009. Качественный анализ кристаллических фаз исходных порошков диборида титана методом рентгенофазового анализа (РФА)

проводили на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» (Bruker, Германия) с применением CuK_{α} -излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$), диапазон съемки — $2\theta = 10 \div 75$ град с шагом 0,07 град. Рентгено-спектральный анализ (РСА) образцов осуществляли на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония) с Rh-анодом. Морфологию поверхности, форму и размеры частиц порошка TiB_2 исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6490-LV (JEOL, Япония). Твердость и прочность адгезии композиционного покрытия на основе TiB_2 определяли при нанесении материала на корундовую подложку с использованием динамического твердомера ТН-130 (Китай) и при испытаниях на растяжение (согласно ISO 4624:2002) специально подготовленных образцов на универсальной испытательной машине Instron 3369 (Великобритания). Удельное электро-сопротивление композиционного материала измеряли четырехзондовым методом (ГОСТ 23776-79).

При проведении опытно-промышленных испытаний ремонтной смеси контроль массовой доли титана в алюминии проводился в условиях опытного участка ОАО «РУСАЛ Саяногорск» на оптико-эмиссионном спектрометре ARL3560 (ThermoARL, Швейцария) согласно СТП-4.82.12-

Таблица 1
Характеристики исходных материалов

Материал	Химический состав, мас.%			Физические свойства	
				Кажущаяся плотность, г/см ³	Гранулометрический состав, мм
Диборид титана	TiB_2	Mg	Fe	2,5	0–0,1
	>98	≤0,1	≤0,1		
Корунд	Al_2O_3	SiO_2	NaO_2	1,7	1–10
	95,5	0,1	0,4		

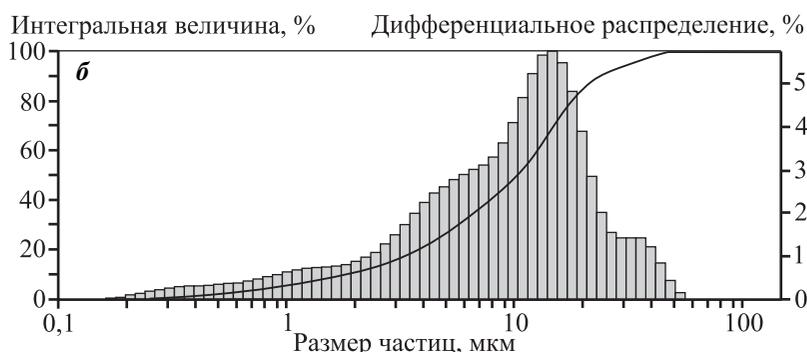
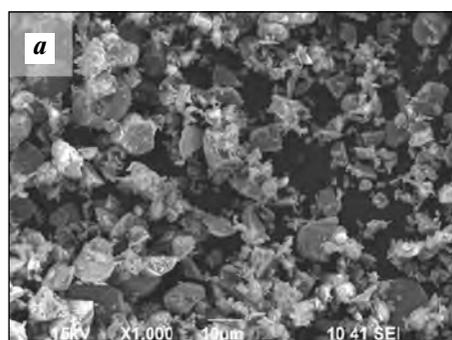


Рис. 1. СЭМ-микротография (а) и результаты гранулометрического анализа (б) исходного порошка TiB_2

2012 «Алюминий первичный и деформируемый. Метод оптической атомно-эмиссионной спектроскопии определения массовых долей примесей». Контроль распределения тока по блюсам осуществлялся в соответствии с методиками, действующими в ОАО «РУСАЛ Саяногорск», с использованием измерителя постоянного тока ИПТ 2010 (ЗАО «Краспромавтоматика», г. Красноярск).

Характеристики исходных компонентов ремонтной смеси приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведены микрофотография исходного порошка диборида титана и результаты granulometric analysis.

Порошок TiB_2 характеризуется пластинчатой формой частиц, их средний размер — 10 мкм. Насыпная и истинная плотности порошка составляют 1,3 и 4,1 г/см³ соответственно.

Способ получения ремонтной смеси

Для получения ремонтной смеси порошок TiB_2 смешивали с водным раствором огнеупорного порошкообразного связующего до получения однородной массы. Затем неформованный корунд покрывали этой смесью и сушили при $t = 150$ °С. Обжиг материала проводили в углеродной засыпке в контейнере из жаропрочной стали в лабораторной камерной печи ПВК 1,4-36 при $t = 700\div 900$ °С. Необходимость использования восстановительной среды обусловлена активным процессом окисления TiB_2 при температурах выше 800 °С.

Согласно [21] добавка углерода при разложении термопласта, применяемого в качестве огнеупорного связующего, позволяет увеличить электропроводность композиционного покрытия на основе TiB_2 на ~10 %. Однако превышение кри-

тической концентрации связующего приводит к потере смачиваемости материала алюминием и увеличению усадки материала из-за удаления летучих продуктов разложения. В этой связи были проведены исследования по подбору оптимальных составов композиционного покрытия. В результате установлено, что критическая концентрация связующего составляет 70 %. Превышение указанного значения приводит к вспучиванию покрытия при сушке и дальнейшем обжиге.

Другим важным технологическим параметром является вязкость композиции. Экспериментально было выявлено, что она должна находиться в пределах 400—700 мПа·с. При большей вязкости нанесение композиции на неформованный корунд ровным слоем затруднено. Указанному интервалу вязкости соответствует состав (мас.%) 50 TiB_2 — 50 связующее.

В результате обжига в восстановительной среде на поверхности неформованного корунда формируется композиционный материал TiB_2 —С с содержанием углерода 15 мас.%, которое определялось методом РСА. Для повышения точности анализа было также определено содержание углерода в образцах гравиметрическим методом по потере массы при прокаливании (на воздухе при $t = 800$ °С в течение 2 ч).

Необходимо отметить, что данный состав (85 TiB_2 —15С, мас.%) удовлетворяет экономическим требованиям, так как частичная замена дорогостоящего TiB_2 углеродом снижает себестоимость материала, используемого для ремонта локальных разрушений подовых блоков [22, 23].

Для оценки смачиваемости алюминием полученного композиционного материала покрытия были изготовлены образцы отливок (рис. 2, а),

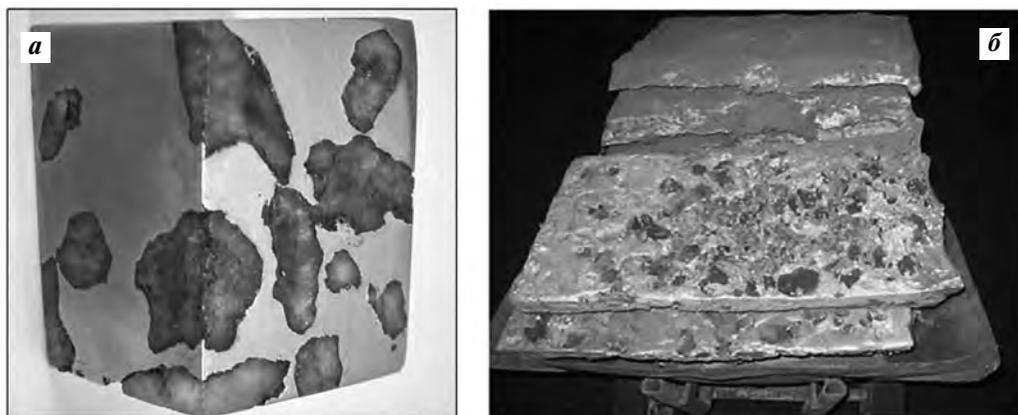


Рис. 2. Срезы композита после заливки расплавленным алюминием (а) и ремонтная масса в виде плит для опытно-промышленных испытаний (б)

которые получали погружением неформованного корунда с покрытием TiB_2-C в расплавленный алюминий ($t = 800\text{ }^\circ\text{C}$).

Твердость разработанного композиционного покрытия составляла 327 ± 10 НВ, прочность адгезии — 2,4 МПа, удельное электросопротивление — $35 \div 70$ мкОм·м.

Реализованная в лабораторных условиях последовательность технологических операций получения ремонтного материала (получение ремонтной смеси порошка TiB_2 и связующего; покрытие неформованного корунда полученной смесью; сушка и обжиг покрытия; погружение неформованного корунда с покрытием TiB_2-C в расплавленный алюминий) была использована для проведения опытно-промышленных испытаний при локальном ремонте подовых блоков на действующем электролизере РА-400 в опытном цехе ОАО «РУСАЛ-Саяногорск». После заливки ремонтной смеси, которая представляет собой неформованный корунд с композиционным покры-

тием TiB_2-C , расплавленным алюминием была получена масса в виде плит (рис. 2, б).

Опытно-промышленные испытания ремонтной смеси

Ремонт локальных разрушений катодной подины проводили без остановки электролизера. Была исследована топография катодной поверхности для определения местоположения и глубины повреждений (каверн). Топографические замеры производились погружением щупа в расплав электролита и жидкого алюминия в различных точках по всей катодной поверхности. Топографическая карта износа подины электролизера со сроком службы 55 мес. приведена на рис. 3.

По данным проведенных замеров средняя глубина каверн составляет 6,8 см (табл. 2). Были установлены участки, где износ происходит почти в 3 раза интенсивнее. Именно на этих участках осуществлялся локальный ремонт. Каверны

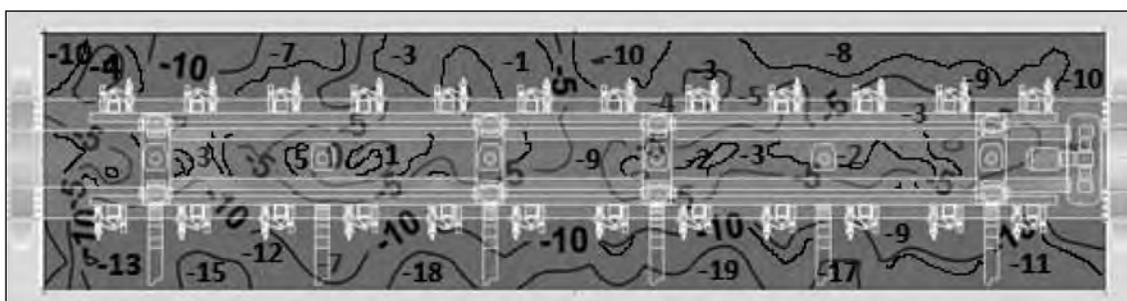


Рис. 3. Топографическая карта разрушения подины электролизера РА-400 относительно первоначального состояния (срок службы — 55 мес., цифрами обозначена степень глубины износа, %)

Таблица 2

Сравнительные значения глубины повреждений катодного участка относительно первоначального состояния и токораспределение по бломам электролизера РА-400 до и после ремонта локальных разрушений подины

Проведение замеров	Среднее значение	Мода	СКО	Max	Min
Глубина повреждения, см					
До ремонта	-6,8	-5	3,86	-18	5
После ремонта через 3 мес.	-5,9	-8	2,88	-10	4
Δ	↓0,9	↑-3	↓-0,98	↓8	↓-1
Сила тока, кА/блумс					
До ремонта	4,79	5,3	0,79	3	6,1
После ремонта через 3 мес.	4,75	5,5	0,75	3	6
Δ	-0,04	0,2	-0,04	0	-0,1
Примечание. СКО — среднее квадратичное отклонение; Δ — изменение величины после проведения локального ремонта; ↓/↑ — уменьшение/увеличение значений.					

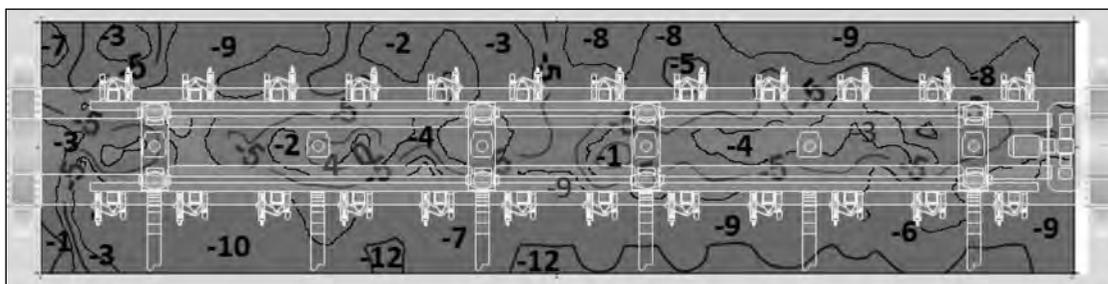


Рис. 4. Топографическая карта подины электролизера РА-400 через 3 мес. после проведения локального ремонта (срок службы – 58 мес., цифрами обозначена степень глубины износа, %)

заполнялись плитами предварительно подготовленной ремонтной массы (см. рис. 2, б). Направление погружения задавалось с помощью металлических стержней, расположенных по границам каверны.

После локального ремонта осуществлялся контроль состояния подины в процессе эксплуатации. Испытания ремонтной массы проводили в течение 3 мес. Для этого выполняли регулярный отбор проб металла и их анализ на содержание примесей методом оптической атомно-эмиссионной спектрометрии. Технологические замеры позволяли контролировать режим работы электролизера, в том числе токораспределение по блоумсам. После локального ремонта также повторяли топографические замеры по поверхности подины.

На рис. 4 приведена топографическая карта поверхности подины электролизера РА-400 через 3 мес. после ремонта локальных разрушений подины. При сравнении рис. 3 и 4 видно, что благодаря проведенному локальному ремонту с использованием разработанного композиционного материала износ подины удается замедлить.

В табл. 2 приведены значения глубины повреждений катодного участка относительно первоначального состояния и токораспределение по блоумсам электролизера РА-400 до и после ремонта локальных разрушений подины. Видно, что при стабильных значениях силы тока (4,75 кА/блоумс) средняя глубина повреждений уменьшилась. Несмотря на то, что величина моды увеличилась, т.е. общий износ подины продолжается, разрушение наиболее уязвимых участков катода после проведения локального ремонта замедлилось. Об этом факте свидетельствует уменьшение среднего значения глубины повреждения при стабильном значении силы тока.

По состоянию на момент замеров после ремонта возраст опытного электролизера РА-400 состав-

лял 58 мес., разрушение подины и нарушение токораспределения по блоумсам не наблюдались.

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны состав и технология получения материала, состоящего из неформованного корунда с композиционным покрытием TiB_2-C , смачиваемого алюминием, для ремонта локальных разрушений подовых блоков без остановки электролизера.

Опытно-промышленные испытания подтверждают эффективность предложенного технического решения. Исследования топографии подины до и после ремонта показали, что локальное использование ремонтной массы замедлило износ катодной поверхности и позволило продлить срок службы электролизера на 6 мес.

Работа выполнена в рамках проекта 02. G25.31.0181 «Разработка сверхмощной энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550» по Программе реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства РФ № 218 от 9 апреля 2010 г.

Литература/References

1. Sorlie M., Øye H.A. Cathodes in aluminium electrolysis. 3-rd ed. Dusseldorf: Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH, 2010.
2. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России. *Цвет. металлы*. 2016. No. 1. С. 32–38.
Sizyakov V.M., Vlasov A.A., Bazhin V.Yu. Strategy of the metallurgical industry of Russia. *Tsvetnyye metally*. 2016. No. 1. P. 32–38 (In Russ.).
3. Феценко Р.Ю. Интенсификация процесса высокоамперного электролиза криолитоглиноземных расплавов в пусковой период: Дис. ... канд. техн. наук. СПб: Нац. минер.-сырьевой ун-т «Горный», 2014.

- Feshchenko R.Yu.* Intensification of the electrolysis of high-amperage of cryolite-alumina melts during the start-up period: Dissertation of PhD. Saint-Petersburg: National Mineral and Raw University «Gornyi», 2014 (In Russ.).
4. *Юрков А.Л.* Проблема материаловедения углеродных подовых блоков для алюминиевых электролизеров. *Росс. хим. журн.* 2006. Т. 50. No. 1. С. 35—42.
Yurkov A.L. The problem of materials science of carbon bottom blocks for aluminum cells. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal.* 2006. Vol. 50. No. 1. P. 35—42 (In Russ.).
 5. *Rafiei P., Hiltmann F., Hyland M., James B., Welch B.* Electrolytic degradation within cathode materials. *Light Metals.* 2001. P. 747—752.
 6. *Øye H.A., Welch B.J.* Cathode performance: The influence of design, operations, and operating conditions. *JOM.* Vol. 50. Febr. 1998. P. 18—23.
 7. *Костюков А.А.* Справочник металлурга по цветным металлам. М.: Metallurgiya, 1971. С. 248—250.
Kostukov A.A. The metallurgist's guide on non-ferrous metals. Moscow: Metallurgiya, 1971. P. 248—250 (In Russ.).
 8. *Матвейчев А.Н., Горбунов В.А., Коршунов А.Ф.* Способ горячего ремонта футеровки электролизера: Пат. 3793386/22-02 (СССР). 1986.
Matveichev A.N., Gorbunov V.A., Korshunov A.F. A method for hot patching of the cell lining: Pat. 3793386/22-02 (USSR). 1986 (In Russ.).
 9. *Yurkov A.L.* Refractories and carbon cathode materials for the aluminum industry. Chapter 2. Refractories and carbon cathode blocks for electrolytic production of aluminum. *Refract. Ind. Ceram.* 2005. Vol. 46. No. 6. P. 365—760.
 10. *Чанг Х.* Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла. Пер. с англ. П. Полякова. Красноярск: КГУ, 1998.
Chang Kh. Materials used in the production of aluminum by the Héroult-Hall method. Engl. transl. P. Polyakov. Krasnoyarsk: KGU, 1998 (In Russ.).
 11. *Парамонов С.А., Рагозин Л.В., Ефимов А.А., Горковенко В.И., Пухнаревич В.П.* Способ горячего ремонта локальных разрушений углеродистой подины катодного устройства алюминиевого электролизера: Пат. 2270886 (РФ). 2006.
Paramonov S.A., Ragozin L.V., Efimov A.A., Gorkovenko V.I., Pukhnarevich V.P. A method for the hot patching of localized failure of the carbonaceous bottom of the cathode device of an aluminum electrolysis cell: Pat. 2270886 (RF). 2006 (In Russ.).
 12. *Корневский А.Д., Дмитриев В.А., Крячко К.Н., Мамиллов В.В.* Многоблочный проточный электролизер для извлечения металлов из растворов их солей: Пат. 2109088С1 (РФ). 1996.
Korenevskii A.D., Dmitriev V.A., Kryachko K.N., Mamilov V.V. Multi-block flow electrolyzer for the extraction of metals from their salts solutions: Pat. 2109088С1 (RF). 1996 (In Russ.).
 13. *Nora V., Duruz J.-J., Cronin B.* Composite cell bottom for aluminum electrowinning: Pat. 5203971 (USA). 1993.
 14. *Devyatkin S.V.* Chemical and electrochemical behavior of titanium diboride in cryolite-alumina melt and in molten aluminum. *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. No. 1. P. 107—109.
 15. *Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Боровикова М.С.* Контактное взаимодействие тугоплавких соединений с жидкими металлами. *Порошк. металлургия.* 1973. No. 6. С. 51.
Samsonov G.V., Panasyuk A.D., Borovikova M.S. Contact interaction of refractory compounds with liquid metals. *Poroshkovaya metallurgiya.* 1973. No. 6. P. 51 (In Russ.).
 16. *Минцис М.Я.* Электрометаллургия алюминия. Новосибирск: Наука, 2001.
Mintsis M.Ya. Aluminium electrometallurgy. Novosibirsk: Nauka, 2001 (In Russ.).
 17. *Finch C.B.* Crack formation and swelling of TiB₂—Ni ceramics in liquid aluminum. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65. Iss. 7. P. 100—101.
 18. *Li J., Lu X.-j., Lai Y.-q., Li Q.-y., Liu Y.-x.* Research progress in TiB₂ wettable cathode for aluminum reduction. *JOM.* 2008. No. 8. P. 32—37.
 19. *Ibrahiem M.O., Foosnes T., Øye H.A.* Properties of pitch and furan-based TiB₂—C cathodes. *Light Metals.* 2008. P. 1013—1018.
 20. *Novak B.* Fundamentals of aluminium carbide formation. *Light Metals.* 2012. P. 1343—1348.
 21. *Li J.* Electrical resistivity of TiB₂/C composite cathode coating for aluminum electrolysis. *J. Central South Univ. Technol.* 2006. Vol. 13. No. 3. P. 209—213.
 22. *Пузанов И.И., Завадяк А.В., Прошкин А.В., Нагибин Г.Е., Добросмыслов С.С., Фёдорова Е.Н.* Способ горячего ремонта локальных разрушений подины алюминиевого электролизера: Пат. 2629421 (РФ). 2017.
Puzanov I.I., Zavadyak A.V., Proshkin A.V., Nagibin G.E., Dobrosmyslov S.S., Fedorova E.N. A method for the hot patching of localized failure of the bottom of an aluminum electrolysis cell: Pat. 2629421 (RF). 2017 (In Russ.).
 23. *Нагибин Г.Е., Пузанов И.И., Завадяк А.В., Прошкин А.В., Добросмыслов С.С., Фёдорова Е.Н.* Повышение ресурса алюминиевого электролизера за счет горячего локального ремонта подины. В сб.: *Матер. IX Междунар. конгр. «Цветные металлы и минералы»* (г. Красноярск, 11—15 сент. 2017 г.). Красноярск: Науч-иннов. центр, 2017. С. 334—337.
Nagibin G.E., Puzanov I.I., Zavodyak A.V., Proshkin A.V., Dobrosmyslov S.S., Fedorova E.N. Increase of the resource of the aluminum cell due to hot local patching of the bottom. In: *Collection of materials of IX Intern. congress of non-ferrous metals and minerals* (Krasnoyarsk, 11—15 Sept. 2017). Krasnoyarsk: Science and Innovation Centre Publ. House, 2017. P. 334—337 (In Russ.).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУРЫ АІ–В АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ KBF_4 И B_2O_3 В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ ФЛЮСОВ

© 2019 г. А.А. Катаев, О.Ю. Ткачёва, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков

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

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

Статья поступила в редакцию 30.10.18 г., доработана 23.01.19 г., подписана в печать 25.01.19 г.

Исследован процесс получения лигатуры АІ–В методом алюмотермического восстановления KBF_4 и B_2O_3 с использованием фторидных флюсов KF–AlF_3 и KF–NaF–AlF_3 при температурах, соответственно, 983 и 1123 К и хлоридно-фторидных флюсов KCl–NaCl–KF при $T = 1173+1223$ К. Все эксперименты проводили при одинаковых условиях: скорость перемешивания расплавленной смеси – 400 об/мин, длительность синтеза – 30 мин. Максимальное количество бора (1,5 %) в сплаве АІ–В было получено в случае применения в качестве борсодержащего сырья KBF_4 (3 % в расчете на В) в среде KF–AlF_3 с мольным (криолитовым) отношением (КО) компонентов KF/AlF_3 , равным 1,3, при $T = 983$ К, при этом степень извлечения бора не превышала 75 %. Сравнимые результаты были получены в экспериментах с флюсом KF–NaF–AlF_3 (КО = 1,5) при $T = 1123$ К. Однако при увеличении концентрации задаваемого бора степень его извлечения существенно снижалась, что связано с разложением при более высокой температуре не только KBF_4 , но и менее термически устойчивого NaBF_4 , который образуется в результате обменной реакции в расплаве. Поэтому не рекомендуется использование солей натрия в качестве компонента флюса. Лигатуры АІ–В, полученные восстановлением KBF_4 в среде фторидных флюсов, представляли собой твердые растворы бора в алюминии, содержащие интерметаллид AlB_2 . Наименьшее количество бора в алюминии с минимальной степенью извлечения было получено в опытах с B_2O_3 в среде расплавленного KF–AlF_3 с КО = 1,5. Тем не менее результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о равномерном распределении В в матрице АІ и отсутствии интерметаллидов, при этом найдено большое количество оксида Al_2O_3 , который является продуктом реакций B_2O_3 как с жидким АІ, так и с флюсом KF–AlF_3 .

Ключевые слова: алюмотермия, лигатура АІ–В, солевой флюс, калиевый криолит, бориды алюминия.

Катаев А.А. – мл. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: alexsandr_kataev@mail.ru.

Ткачёва О.Ю. – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН, проф. кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: o.tkacheva@ihete.uran.ru.

Молчанова Н.Г. – науч. сотр. лаборатории состава вещества ИВТЭ УрО РАН. E-mail: molchanova@mail.ru.

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, науч. рук-ль ИВТЭ УрО РАН, проф., зав. кафедрой ТЭХП УрФУ. E-mail: Zaikov@ihete.uran.ru.

Для цитирования: Катаев А.А., Ткачёва О.Ю., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Получение лигатуры АІ–В алюмотермическим восстановлением KBF_4 и B_2O_3 в среде расплавленных солевых флюсов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 20–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-20-29.

Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P.

Production of the АІ–В master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt flux medium

The study covers the process of obtaining the АІ–В master alloy by the KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction using KF–AlF_3 and KF–NaF–AlF_3 fluoride fluxes at 983 and 1123 K, respectively, and KCl–NaCl–KF chloride-fluoride fluxes at $T = 1173+1223$ K. All experiments were carried out under the same conditions: molten mixture stirring rate was 400 rpm, synthesis duration was 30 min. The maximum amount of boron (1,5 %) in the АІ–В alloy was obtained when using KBF_4 (3 % per В) as a boron-containing raw material in the KF–AlF_3 medium with a molar (cryolite) ratio (CR) of KF/AlF_3 equal to 1,3, at $T = 983$ K, while boron recovery ratio did not exceed 75 %. Comparable results were obtained in experiments with KF–NaF–AlF_3 flux (CR = 1,5) at $T = 1123$ K. However, with the increased concentration of fed boron its recovery ratio decreased substantially. It is connected with the higher decomposition temperature of not only KBF_4 , but also less thermally stable NaBF_4 formed as a result of exchange reaction in the melt. Therefore it is not recommended to use sodium salts as a flux component. The АІ–В master alloys obtained by KBF_4 reduction in fluoride fluxes were solid solutions of В in АІ containing the AlB_2 intermetallic compound. The lowest amount of boron in aluminum with the minimum degree of extraction was obtained in experiments with the B_2O_3 in molten KF–AlF_3 with CR = 1,5. Nevertheless, the results of scanning electron microscopy indicate a uniform distribution of В over the АІ matrix and the absence of intermetallic compounds, while a large amount of Al_2O_3 was found, which is the product of B_2O_3 reactions with both liquid АІ and KF–AlF_3 flux.

Keywords: aluminothermy, АІ–В master alloy, salt flux, potassium cryolite, aluminum borides.

Kataev A.A. – junior researcher of Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS (IHTE UB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Tkacheva O.Yu. – Dr. Sci. (Chem.), leading researcher of IHTE UB RAS, prof. of the Department of the electrochemical engineering technology of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru@mail.ru.

Molchanova N.G. – scientific researcher of IHTE UB RAS. E-mail: molchanova@mail.ru.

Zaikov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), research adviser of IHTE UB RAS, prof., head of the Department of the electrochemical engineering technology of the UrFU. E-mail: Zaikov@ihte.uran.ru.

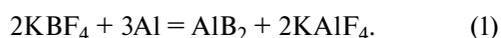
Citation: Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Production of the Al–B master alloy by KBF_4 and B_2O_3 aluminothermic reduction in molten salt flux medium. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 20–29 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-20-29.

Введение

Бор используется в производстве электротехнического алюминия в качестве рафинирующего компонента, способствующего повышению электропроводности алюминия. Он образует нерастворимые соединения с такими элементами, как титан, ванадий, хром, цирконий, которые часто являются примесями в алюминии. Бориды осаждаются в виде шлама, тем самым способствуя увеличению проводимости алюминия. Бор вводится в алюминий в виде лигатуры Al–B с общим содержанием бора 2–4 %. Растворимость бора в алюминии очень мала, поэтому лигатурные сплавы Al–B представляют собой композитную смесь из Al–B и боридов алюминия различного стехиометрического состава (AlB_2 , AlB_{10} , AlB_{12}). Чем более равномерно распределены бор и его интерметаллиды по объему лигатуры, тем эффективнее ее рафинирующее и модифицирующее действие [1].

Для получения лигатуры Al–B наибольшее распространение получил метод алюмотермического восстановления борсодержащих соединений как прямым сплавлением компонентов [2–12], так и с использованием солевых флюсов [13].

Авторы [5] исследовали получение сплавов Al–B восстановлением KBF_4 алюминием. Компоненты Al и KBF_4 перемалывали в мельнице и выдерживали при различных температурах. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА) было выяснено, что взаимодействие происходит с образованием диборида алюминия при температуре 1148 К:



Исследования [14] показали, что лигатуру можно получать, используя более дешевый и более

обогащенный бором компонент B_2O_3 . Взаимодействие протекает в несколько стадий. Первая — при температурах 973–1123 К:



При $T = 1148$ К образовавшийся бор взаимодействует с избытком алюминия, образуя интерметаллид AlB_2 :



Тем не менее при температуре свыше 1273 К появляющийся в результате реакции (2) Al_2O_3 может образовывать с B_2O_3 сложные оксиды $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ или $\text{Al}_3\text{B}_2\text{O}_9$. Для того чтобы удалить оксид алюминия из реакционной зоны, B_2O_3 вводят в смеси с криолитом, что позволяет за счет растворения Al_2O_3 повысить усвояемость бора [14]. При выдержке реакционной смеси $\text{KBF}_4 : \text{Na}_3\text{AlF}_6 = 2 : 1$ в течение 5 мин при $T = 1073\text{--}1123$ К была достигнута степень извлечения бора более 90 %.

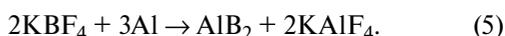
Наиболее критичный параметр процесса прямого сплавления Al и B_2O_3 — это растворимость бора в алюминиевой матрице. Авторам [15] удалось получить 2,14 мас.% B в Al. При этом наиболее важными параметрами процесса являются тип сплава (тип матрицы) и время выдержки. Отмечается, что температура выдержки и скорость охлаждения оказывают менее существенное влияние на величину растворимости B в лигатуре Al–B.

Необходимо отметить, что лабораторные исследования прямого алюмотермического восстановления борсодержащих добавок алюминием не привели к эффективным технологическим решениям. Прямое замешивание борсодержащих соединений в расплавленный Al при высоких температурах имеет ряд недостатков, включая низкий

коэффициент извлечения, агломерацию боридных частичек в алюминии, образование сложных оксидов, загрязняющих реакцию смесь и т.д.

Использование солевых флюсов при получении лигатур Al—В по реакции восстановления борсодержащих соединений жидким алюминием позволяет значительно снизить температуру процесса и, соответственно, потери летучего борсодержащего компонента, повысить степень извлечения бора.

Металлотермическое восстановление KBF_4 с применением солевых флюсов можно проводить при $T \sim 973 \text{ K}$ [3—5, 12, 13, 16]. В качестве солевого флюса используют KCl , KF—KCl (иногда вместе с Na_3AlF_6) при интенсивном перемешивании расплава в индукционных печах. Авторы [5] описывают процесс следующими реакциями:



Продукты реакции (4) KF и AlF_3 образуют калиевый криолит KAlF_4 . При восстановлении KBF_4 алюминием по реакциям (4) и (5) аморфный бор может оставаться в расплаве калиевого криолита. Плотности бора, жидкого KAlF_4 и алюминия существенно различаются, поэтому важными факторами, определяющими степень усвоения бора жидким или твердым алюминием, являются характер и длительность перемешивания реакционной смеси.

Недостатки данного способа — сложность управления алюмотермической реакцией (4), приводящей при локальных перегревах к высоким потерям бора в виде побочной реакции разложения KBF_4 до KF и BF_3 ; необходимость переработки больших объемов отработанного флюса.

Несмотря на это, на сегодняшний день алюмотермическая технология с применением солевых флюсов представляется наиболее энергоэффективной, поскольку не требует высоких энергозатрат на проведение электрохимических реакций восстановления бора из его соединений. Однако для масштабного получения лигатурных сплавов Al—В с воспроизводимыми характеристиками (содержание и распределение бора) необходим тщательный подбор оптимальных технологических режимов процесса.

Состав солевого флюса и его физико-химические характеристики могут существенно изменить условия получения сплава Al—В. В качестве альтернативных солевых флюсов могут быть использованы фторидные расплавленные соли KF—AlF_3

и KF—NaF—AlF_3 с мольным (криолитовым) отношением $\text{KO} = 1,3 \div 1,7$ [17]. Расплавленные смеси KF—AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$ имеют температуру плавления 890 K , что ниже, чем температура плавления наиболее распространенного состава флюсов — эвтектики KCl—NaCl (938 K), и, следовательно, они должны обладать лучшими покровными свойствами. Неоспоримым преимуществом расплавленной соли KF—AlF_3 также является то, что она — хороший растворитель оксида алюминия. Растворимость Al_2O_3 в расплаве KF—AlF_3 составляет $4,7\text{—}6,9 \text{ мас.}\%$ в интервале температур $973\text{—}1073 \text{ K}$. Активность борсодержащего компонента (бора) в данных системах может быть понижена для замедления алюмотермической реакции и повышения степени ее управляемости. В качестве борсодержащего сырья для испытаний могут быть использованы как KBF_4 , так и B_2O_3 .

Физико-химические свойства солей KF—AlF_3 и KF—NaF—AlF_3 , содержащих KBF_4 и B_2O_3 , были описаны в работах [18, 19]. Найдено, что добавка KBF_4 повышает температуру ликвидуса расплавов калиевого и калий-натриевого криолитов с $\text{KO} = 1,3 \div 1,5$. Так, система [KF—AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$]—[$10 \text{ мол.}\% \text{ KBF}_4$] имеет температуру ликвидуса 1043 K . Тем не менее растворимость Al_2O_3 в расплавах $\text{KF—AlF}_3\text{—KBF}_4$ и $\text{KF—NaF—AlF}_3\text{—KBF}_4$ практически в 2 раза выше, чем в этих же расплавах без добавок KBF_4 [18]. Также было ранее выяснено [20], что поведение B_2O_3 в расплавах криолитов имеет свои особенности. Температура ликвидуса квазибинарной фазовой диаграммы [KF—AlF_3]— B_2O_3 с $\text{KO} = 1,5$ и содержанием B_2O_3 до $10 \text{ мол.}\%$ не превышает 1043 K . При этом растворимость Al_2O_3 в этой системе достаточно высокая и составляет около $4,0 \text{ мол.}\%$.

Цель настоящей работы — определить принципиальную возможность получения лигатурных сплавов Al—В методом алюмотермического восстановления борсодержащих компонентов KBF_4 и B_2O_3 с использованием расплавленных солевых флюсов KF—AlF_3 и KF—NaF—AlF_3 .

Экспериментальная часть

Для исследования процесса алюмотермического получения лигатуры Al—В были проведены 4 серии экспериментов с солевыми флюсами на основе калиевого и калий-натриевого криолитов (KF—AlF_3 , KF—NaF—AlF_3) и хлоридно-фторидной смеси KCl—NaCl—KF . В качестве борсодержа-

Таблица 1
Состав флюсов и борсодержащих добавок

№ серии	Состав флюса, мас. %	КО [xKF + xNaF]/xAlF ₃	Борсодержащая добавка, мас. %	T _{раб.} К
1	48KF–52AlF ₃	1,3	1÷6 KBF ₄	983
2	51KF–49AlF ₃	1,5	1÷10 B ₂ O ₃	1073
3	16NaF–44KF–40AlF ₃	1,5	0,5÷5 KBF ₄	1123
4	40KCl–40NaCl–20KF	–	0,5÷5 KBF ₄	1173–1223

шего компонента испытывали соединения KBF₄ и B₂O₃. Состав флюсов и количество борсодержащих добавок приведены в табл. 1, где также указана рабочая температура процесса, которую обеспечивают флюсы выбранного состава в присутствии компонентов KBF₄ или B₂O₃.

Для проведения исследований использовали индивидуальные реагенты: обезвоженный фторид калия KF, фторид натрия NaF, тетрафтороборат калия KBF₄, оксид бора B₂O₃ марки ХЧ (ВЕКТОН), AlF₃ марки Ч (ВЕКТОН), металлический алюминий Al квалификации ЧДА (Реахим).

Калиевый криолит KF–AlF₃ и натриевый криолит NaF–AlF₃ получали сплавлением индивидуальных солей в соответствующих количествах для получения смеси с требуемым молярным соотношением компонентов. Состав KF–NaF–AlF₃ готовили сплавлением двух бинарных систем KF–AlF₃ и NaF–AlF₃. Приготовленные смеси хранили в закрытых контейнерах при комнатной температуре.

Алюмотермический синтез проводили методом плавления алюминия под солевым флюсом с последующим порционным введением KBF₄ или B₂O₃ в реакционную зону.

Влияние скорости перемешивания расплава и длительности синтеза на содержание бора в полученном алюминии при разных способах смешивания компонентов было исследовано в предварительных экспериментах [21]. Выяснено, что наибольшее содержание бора достигается в сплавах Al–В, полученных в результате порционного введения KBF₄ в солевой флюс. Скорость перемешивания не должна превышать 700 об/мин, так как энергичное перемешивание расплава в лабораторной ячейке приводит к уменьшению содержания бора в сплавах вследствие окисления бора и разбрызгивания расплава, однако снижение скорости перемешивания ниже 100 об/мин способствует неравномерному распределению бора в сплавах. Длительность синтеза 30–40 мин при температу-

рах от 973 до 1123 К достаточна для получения максимального насыщения алюминия по бору.

Таким образом, были выбраны параметры, которые сохранялись во всех экспериментах: скорость перемешивания расплавленной смеси — 400 об/мин, длительность синтеза — 30 мин.

Принципиальная схема экспериментальной ячейки приведена на рис. 1. Исследуемый флюс загружали в контейнер (стеклоуглерод), помещали в печь и нагревали до рабочей температуры. Алюминий (гранулы) загружали небольшими порциями. В тигель с расплавленным флюсом и алюминием на дне вводили рассчитанное количество добавки (KBF₄, B₂O₃) и опускали графитовую мешалку. Скорость перемешивания составляла 400 об/мин, длительность процесса восстановления во всех опытах — 30 мин. По истечении этого времени флюс и металлический сплав сливали в массивную стальную изложницу.

После охлаждения из королька сплава изготавливали шлиф для определения содержания и распределения бора методом сканирующей электрон-

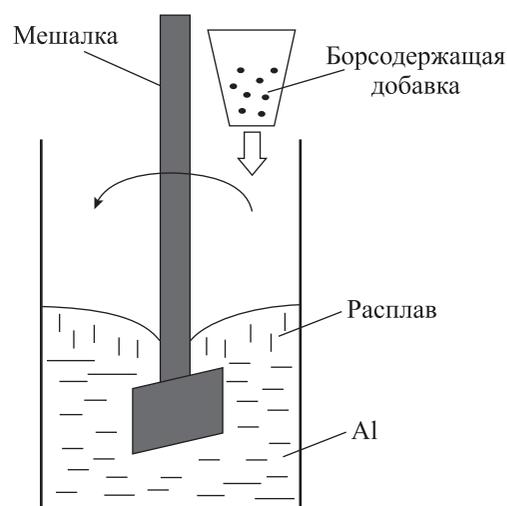


Рис. 1. Лабораторная ячейка для алюмотермического получения сплава Al–В

ной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного микрорентгенофазового (EDX) анализа. Для этого использовали рентгенофазовый и микрорентгеноструктурный анализатор DMAХ-2500 (Rigaku, Япония) и сканирующий электронный микроскоп JSM-5900LV с микроанализатором «INCA Energy 250» и энергодисперсионным микроанализатором «INCA Wave 500» (JEOL, Япония). Элементный анализ сплавов Al–В осуществляли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) при помощи оптического эмиссионного спектрометра «iCAP 6300 Duo» (Thermo Scientific, США).

Результаты и их обсуждение

Были проведены 3 серии экспериментов по алюмотермическому восстановлению бора из KBF_4 и B_2O_3 с использованием солевых флюсов на основе калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов. Разные по составу флюсы обеспечивают возможность проведения процесса при значительно отличающихся температурах. Количество загружаемых борсодержащих добавок в расчете на элементарный бор, температура проведения эксперимента для каждой серии опытов указаны в табл. 2. Там же представлены результаты химического

анализа и расчет степени извлечения бора из его соединений.

Для сравнения было выполнено алюмотермическое восстановление бора из KBF_4 при таких же параметрах эксперимента, но с применением хлоридно-фторидного флюса $KCl-NaCl-KF$ при температурах 1173 и 1223 К. Результаты приведены в табл. 2.

Соотношение между количествами бора, вводимого в солевой расплав бора и полученного в сплаве Al–В, для всех проведенных экспериментов показано на рис. 2. Максимальное содержание бора (1,5 %) в сплаве Al–В было получено при восстановлении KBF_4 (3 % В) алюминием в среде $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$) при $T = 983$ К.

Степень извлечения бора (α) из его соединений в зависимости от количества задаваемого компонента при различных температурах приведена на рис. 3.

В условиях лабораторных опытов при механическом перемешивании расплава степень извлечения бора не превышала 75 %. Наилучшие показатели по извлечению В из KBF_4 были получены при температуре 983 К во флюсе $KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$). Причем чем меньше масса добавки, тем выше величина α . При добавке 1 мас.% В (в виде KBF_4) $\alpha \sim 70$ % как при 983 К, так и при 1123 К, а при

Таблица 2

Степень извлечения бора при алюмотермическом восстановлении борсодержащего компонента с использованием флюсов на основе калиевого и смеси калиевого и натриевого криолитов

№ серии	Состав флюса	Добавка	№ опыта	T , К	Задано В, мас.%	Получено В в Al (метод ICP), мас.%	Степень извлечения В, %
1	$KF-AlF_3$ ($KO = 1,3$)	KBF_4	1	983	0,16	0,12	75
			2		0,48	0,22	45
			3		0,82	0,23	28
			4		1,5	1,07	71
			5		3,0	1,50	50
2	$KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$)	B_2O_3	6	1073	0,5	0,13	26
			7		1,5	0,11	7,3
			8		3,0	0,13	4,3
3	$NaF-KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$)	KBF_4	9	1123	1,0	0,70	70
			10		1,5	0,77	51
			11		3,0	0,80	27
4	$KCl-NaCl-KF$	KBF_4	12	1173	2,6	0,58	22,3
			13		4,4	0,69	15,7
			14	1223	2,6	0,60	23,1
			15		4,4	0,72	16,4

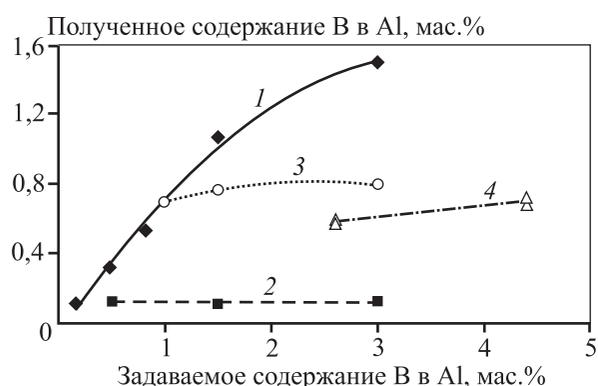


Рис. 2. Соотношение между количествами бора, вводимого в солевой расплав и полученного в сплаве Al–B
 1 – KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,3); 2 – KF–AlF₃–B₂O₃ (КО = 1,5);
 3 – NaF–KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,5); 4 – KCl–NaCl–KF–KBF₄

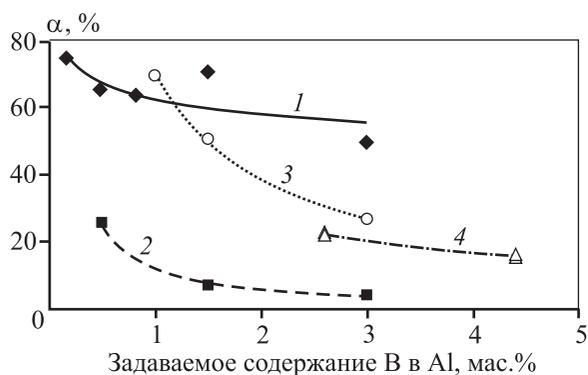


Рис. 3. Степень извлечения бора
 1 – KF–AlF₃–KBF₄ (6КО = 1,3); 2 – KF–AlF₃–B₂O₃ (КО = 1,5);
 3 – NaF–KF–AlF₃–KBF₄ (КО = 1,5); 4 – KCl–NaCl–KF–KBF₄

введении 3 мас.% В наблюдали $\alpha = 50 \%$ (983 К) и 28 % (1123 К).

Микрофотографии и карта распределения элементов в образцах сплавов Al–B в опытах № 5 и 11 (см. табл. 2), полученных восстановлением KBF₄ под флюсами KF–AlF₃ (КО = 1,3) при $T = 983$ К и NaF–KF–AlF₃ (КО = 1,5) при $T = 1123$ К, и сплава № 8 (см. табл. 2), полученного восстановлением B₂O₃ в среде KF–AlF₃ (КО = 1,5) при $T = 1073$ К, представлены на рис. 4–6. Элементный состав (в ат.%), определенный в разных точках спектров, сведен в табл. 3, 4.

Во всех образцах присутствует Fe, что, возможно, является результатом способа подготовки шлифов. Карты распределения Fe в сечении шлифов представлены на рис. 4, в, 5, в и 6, в.

В образцах № 5 и 11 присутствует кислород в небольшом количестве (см. табл. 3). На светлых участках микрофотографий этих образцов (см. рис. 4, уч. 4 и рис. 5, уч. 5 и 6) был обнаружен Al с небольшим количеством кислорода. Бор находится на участках более темного, серо-черного и черного цветов. Из рис. 4 и 5 и табл. 3 следует, что темные участки преимущественно состоят из AlB₂ (атомное отношение В/Al близко к 2). Особенно четко это прослеживается для образца № 11, полученного при $T = 1123$ К с использованием флюса, состоящего из смеси калиевого и натриевого криолитов. Тем не менее суммарное количество бора, определенное на одинаковой площади поверхности образцов № 5 и 11 с масштабной шка-

Таблица 3
Содержание элементов (ат.%) в образцах № 5 и 11

Спектр	Fe	B	O	Al	B/Al	O/Al
Образец № 5						
1	–	59,94	0,94	39,12	1,53	0,03
2	–	53,94	10,76	35,30	1,53	0,30
3	0,76	52,77	2,67	44,56	1,18	0,06
4	–	–	2,65	97,35	–	0,03
5	–	32,90	1,90	65,20	0,50	0,03
Образец № 11						
1	–	66,59	0,72	32,57	2,04	0,02
2	–	66,72	0,46	32,55	2,05	0,01
3	1,00	–	43,70	55,30	–	0,80
4	–	–	52,20	47,80	–	1,10
5	–	–	4,24	79,09	–	0,05
6	–	–	2,41	97,07	–	0,02

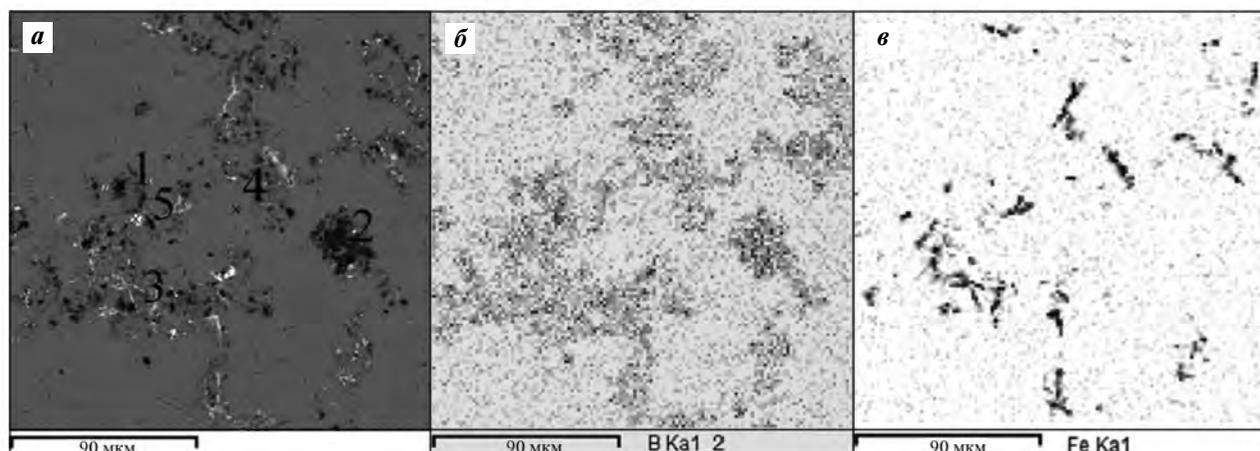


Рис. 4. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б) и Fe (в) в образце № 5 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF–AlF_3 ($\text{KO} = 1,3$) при $T = 983 \text{ K}$

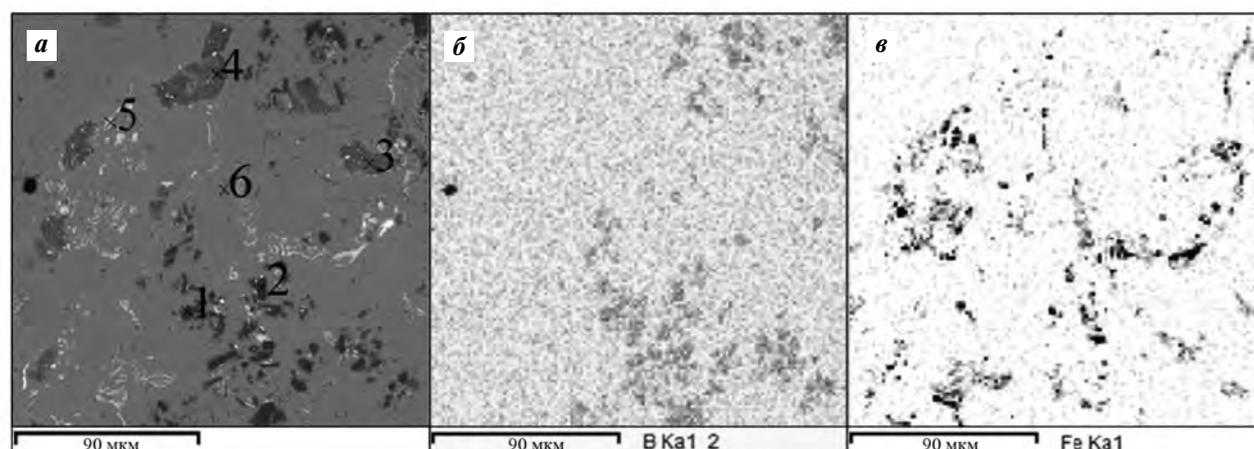


Рис. 5. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б) и Fe (в) в образце № 11 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KF–NaF–AlF_3 ($\text{KO} = 1,5$) при $T = 1123 \text{ K}$

Таблица 4
Содержание элементов (ат.%) в образце № 8

Спектр	Fe	O	Al	B/Al	O/Al
1	–	46,7	53,3	–	0,88
2	0,34	48,9	51,1	–	0,97
3	12,3	4,7	83,0	–	0,06
4	–	4,9	95,1	–	0,05

лой 90 мкм (см. рис. 4, а и 5, а), составляет 10,04 и 2,19 мас.% соответственно. Следует отметить, что такая же тенденция проявляется и по результатам общего элементного анализа методом ICP (см. табл. 2): обнаружено большее содержание В в Al в образцах сплавов, полученных при $T = 983 \text{ K}$ в расплаве KF–AlF_3 ($\text{KO} = 1,3$).

Карты распределения бора для образцов № 5 и 11 представлены на рис. 4, б и 5, б. На фоне его равномерного распределения, характерного для твердого раствора Al–В, наблюдаются более интенсивно окрашенные зоны, соответствующие интерметаллиду AlB_2 . Следует отметить, что соединение AlB_2 обнаружено не было.

Из полученных результатов, представленных на рис. 2 и 3 и в табл. 2, следует, что наименьшее количество бора в алюминии с минимальной степенью извлечения было получено в опытах с B_2O_3 . Результаты SEM для образца, полученного с использованием B_2O_3 в качестве борсодержащей добавки (рис. 6, табл. 4), свидетельствуют об отсутствии интерметаллида AlB_2 . Однако элементный химический анализ показал наличие в среднем 0,13 мас.% В в Al, что соответствует составу истин-

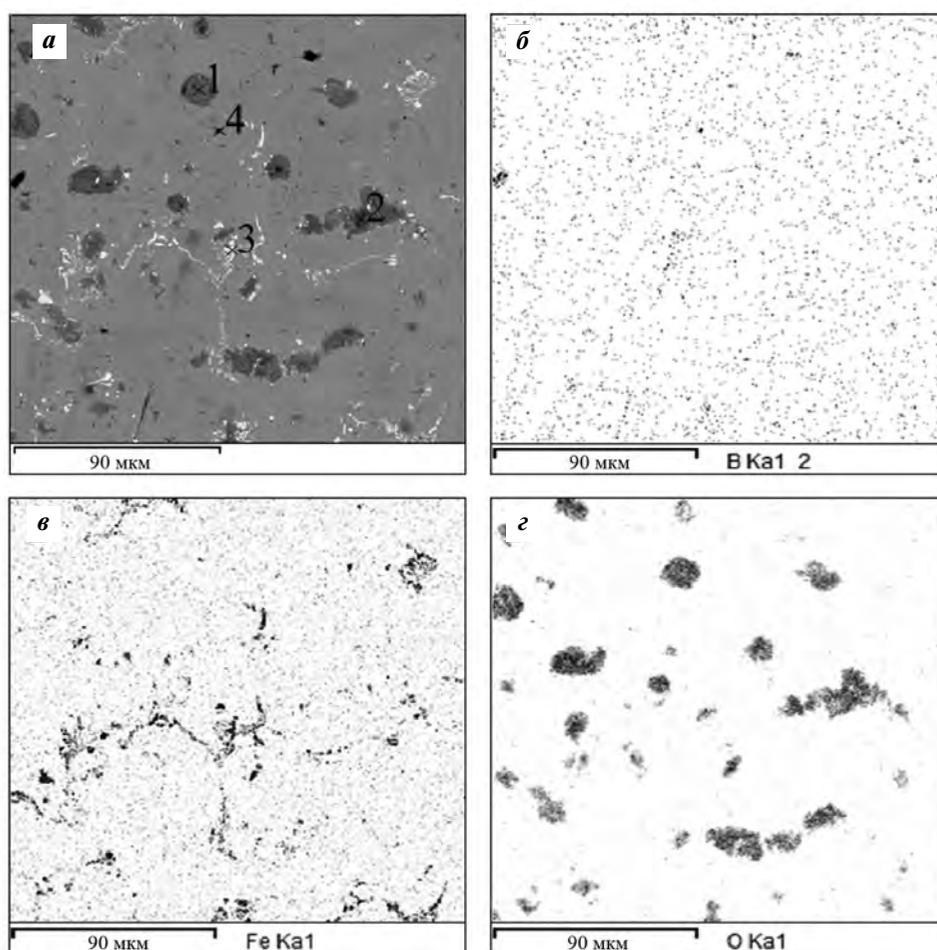
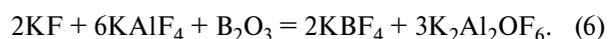


Рис. 6. Микрофотография (а) и карты распределения элементов В (б), Fe (г) и О (з) в образце № 8 сплава Al–В, полученного алюмотермическим восстановлением B_2O_3 под флюсом $KF-AlF_3$ ($KO = 1,5$) при $T = 1123$ К

ного раствора по фазовой диаграмме Al–В при $T = 1073$ К [22]. На рис. 6, б видно равномерное распределение бора в матрице алюминия. Тем не менее для этого образца (№ 8) характерно высокое содержание кислорода (рис. 6, з), что можно объяснить наличием в большом количестве Al_2O_3 . Расчетное атомное соотношение O/Al приведено в табл. 4. Оксид алюминия может образовываться в результате нескольких реакций: во-первых, при взаимодействии жидкого алюминия с оксидом бора по реакции (2); во-вторых, оксид бора взаимодействует с калиевым криолитом по следующей реакции:



Мы предполагаем [19], что первоначально B_2O_3 взаимодействует с калиевым криолитом $KF-AlF_3$ с образованием KBF_4 и Al_2O_3 . В уравнении (6) оксид алюминия записан в виде $K_2Al_2OF_6$, поскольку известно [23], что растворенный в криолитах

Al_2O_3 находится в форме фтороксоалюминатных комплексов. Калиевый криолит $KF-AlF_3$ с $KO = 1,3+1,5$ в уравнении (6) представлен в виде смеси KF и $KAlF_4$.

Микрофотография шлифа образца № 14, полученного в среде хлоридно-фторидного флюса $KCl-NaCl-KF$ при $T = 1223$ К, показана на рис. 7. Элементный анализ в разных точках приведен в табл. 5.

Следует отметить, что общий химический анализ содержания элементов в спектре 1 на рис. 7 не обнаружил присутствия бора. Однако в точках 2, 3 и 4 концентрация В составила 33–47 ат.%, а соотношение В/Al изменяется в интервале 1,3–4,3, что свидетельствует о наличии интерметаллидов. В целом, содержание В в полученном сплаве, согласно химическому анализу методом ICP, составило 0,6 мас.%, что явилось наименьшим значением во всех проведенных экспериментах по алюмотермическому восстановлению KBF_4 .

Таблица 5
Содержание элементов (ат.%) в образце № 14

Спектр	Fe	O	Al	B	Si	C	B/Al	O/Al
1	0,1	4,1	48,9	—	0,4	46,5	—	0,84
2	0,1	3,2	10,8	47,1	1,1	37,7	4,36	0,34
3	0,1	1,8	15,9	35,1	1,3	45,8	2,21	0,11
4	—	2,6	25,8	33,6	0,1	37,9	1,30	0,10

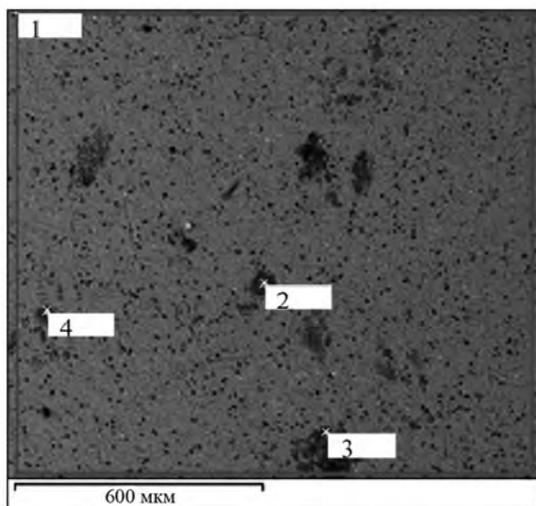


Рис. 7. Микрофотография образца № 14 сплава Al–B, полученного алюмотермическим восстановлением KBF_4 под флюсом KCl–NaCl–KF при $T = 1223 \text{ K}$

Таким образом, наилучшие результаты в лабораторных ячейках были получены при алюмотермическом восстановлении KBF_4 во флюсе KF–AlF_3 с $\text{KO} = 1,3$ при $T = 983 \text{ K}$. Следует отметить, что сравнимые результаты были также получены в экспериментах с флюсом KF–NaF–AlF_3 ($\text{KO} = 1,5$) при $T = 1123 \text{ K}$ при введении небольших добавок B. Однако при увеличении концентрации задаваемого бора степень его извлечения существенно снижается, что может быть объяснено не только активным термическим разложением KBF_4 при более высокой температуре, но и существенным разложением NaBF_4 , термическая устойчивость которого значительно ниже, чем у KBF_4 [24, 25]. Поэтому использование солей натрия в качестве компонента флюса не рекомендуется.

Влияние температуры на количество получаемого бора в алюминии на практике сложно однозначно определить. С одной стороны, повышение температуры способствует увеличению растворимости бора в алюминии, а также образованию более богатых по бору интерметаллидных соеди-

нений. Например, образование AlB_{12} начинается при температуре 1248 K [2]. С другой стороны, при таких температурах наблюдаются интенсивное термическое разложение KBF_4 и образование летучего BF_3 . Поэтому на практике необходимо подбирать такие технологические условия (температуру, способ загрузки борсодержащего компонента, интенсивность перемешивания), при которых извлечение бора будет максимально высоким.

Заключение

Для получения лигатур Al–B с высоким содержанием бора в промышленных масштабах рекомендуется способ алюмотермического восстановления борсодержащего компонента KBF_4 под слоем солевого флюса KF–AlF_3 с мольным соотношением компонентов KF/AlF_3 , равным $1,3–1,5$, при температурах $973–1073 \text{ K}$.

Способ получения лигатуры с высоким содержанием бора путем восстановления B_2O_3 жидким алюминием под солевым флюсом KF–AlF_3 при $T = 1073 \text{ K}$ не может быть использован вследствие образования зашламливающего сплав оксида алюминия, который является продуктом реакций B_2O_3 как с жидким алюминием, так и с флюсом (KAlF_4).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Литература/References

1. Попов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al–B (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2015. No. 10. С. 41–47.
Popov D.A., Ogorodov D.V., Trapeznikov A.V. Alternative sources of boron-containing raw materials for the production of ligatures Al–B (review). *Trudy VIAM*. 2015. No. 10. P. 41–47 (In Russ.).

2. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002. *Napalkov V.I., Makhov S.V.* Alloying and modifying aluminum and magnesium. Moscow: MISIS, 2002 (In Russ.).
3. *Chen Z., Wang T., Gao L., Fu H., Li T.* Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al—B master alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 553. P. 32—36.
4. *Birol Y.* Al—Ti—B grain refiners via powder metallurgy processing of Al/K₂TiF₆/KBF₄ powder blends. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 311—314.
5. *Birol Y.* Production of Al—B alloy by heating Al/KBF₄ powder blends. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 481. P. 195—198.
6. *Wang X.* The formation of AlB₂ in an Al—B master alloy. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 403. P. 283—287.
7. *Raj S.C., Skyllas-Klazaros M.* Electrochemical studies of the effect of TiO₂ and B₂O₃ additions on the aluminium deposition reaction in molten cryolite bath. *Electrochim. Acta*. 1992. Vol. 37. No. 10. P. 1787—1796.
8. *Sirtl E., Woerner L.M.* Preparation and properties of aluminum diboride single crystals. *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 16. No. 3. P. 215—218.
9. *Birol Y.* Production of Al—Ti—B grain refining master alloys from B₂O₃ and K₂TiF₆. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 443. P. 94—98.
10. *Mota J.M., Martinez M.A., Velasco F., Criado A.J.* Preparation of aluminium boride by powder technology. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. No. 2. P. 301—306.
11. *Utigard, T.A., Friesen K., Roy R.R., Lim J., Silty A., Dupuis C.* The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. *JOM*. 1998. Vol. 50. P. 38—43.
12. *Wang, Q., Zhao H., Li Zh., Shen L., Zhao J.* Production of Al—B master alloys by mixing KBF₄ salt into molten aluminum. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. P. 294—300.
13. *Birol Y.* An improved practice to manufacture Al—Ti—B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 420. P. 71—76.
14. *Крымов А.П., Нерубашченко В.В., Волейник В.В., Напалков В.И., Бурдин С.Г.* Разработка технологии получения лигатуры Al—Ti—B. *Цвет. металлы*. 1979. No. 9. С. 81—82. *Krymov A.P., Nerubashchenko V.V., Voleinik V.V., Napalkov V.I., Burdin S.G.* Development of Al—Ti—B ligature technology. *Tsvetnye metally*. 1979. No. 9. P. 81—82 (In Russ.).
15. *Savas Ö., Kayikci R.* A Taguchi optimisation for production of Al—B master alloys using boron. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 580. P. 232—238.
16. *Moldovan P., Butu M., Popescu G., Buzatu M., Usurelu E., Soare V., Mitrica D.* Thermodynamics of interactions in Al—K₂TiF₆—KBF₄ system. *Revista de Chimie*. 2010. Vol. 61. P. 828—832.
17. *Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П.* Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF—NaF—AlF₃. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. No. 6. С. 672—678. *Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P.* Physicochemical properties of KF—NaF—AlF₃ molten electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2010. Vol. 46. No. 6. P. 633—639.
18. *Ткачева О., Редькин А., Руденко А., Дедюхин А., Зайков Ю., Катаев А.* physical-chemical properties of potassium cryolite-based melts containing KBF₄. *ECS Trans.* 2014. Vol. 64 (4). P. 129—133.
19. *Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Дедюхин А.Е., Катаев А.А.* Флюсы для получения сплавов алюминий—бор. *Расплавы*. 2016. No. 5. С. 387—396. *Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Dedyukhin A.E., Kataev A.A.* Fluxes for producing aluminum — boron alloys. *Raspilavy*. 2016. No. 5. P. 387—396 (In Russ.).
20. *Ткачева О., Закиряннова И., Аписаров А., Дедюхин А., Зайков Ю., Катаев А.* Interaction of B₂O₃ with molten KF—AlF₃ and KF—NaF—AlF₃. *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 231. P. 149—153.
21. *Суздальцев А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Катаев А.А.* Получение сплавов Al—B в расплавленных солях. *Тр. Кольского науч. центра РАН*. 2015. Вып. 5 (31). С. 139—143. *Suzdal'tsev A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P., Kataev A.A.* Production of Al—B alloys in molten salts. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015. Vol. 5 (31). P. 139—143 (In Russ.).
22. *Duschanek H., Rogl P.* The Al—B (aluminum—boron) system. *J. Phase Equilib.* 1994. Vol. 15. P. 543—552.
23. *Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О.* Растворимость Al₂O₃ в расплавленной системе KF—NaF—AlF₃. *Расплавы*. 2009. No. 2. С. 23—28. *Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O.* Solubility of Al₂O₃ in the molten KF—NaF—AlF₃ system. *Raspilavy*. 2009. No. 2. P. 23—28 (In Russ.).
24. *Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Silny A., Kremenetsky V., Polyakov E.* Density and viscosity of the (LiF—NaF—KF)eut—KBF₄—B₂O₃ melts. *J. Mol. Liq.* 2003. Vol. 102 (1—3). P. 213—226.
25. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Bornmann J.A., Stone H.H., McVay T.N., Insley H.* Phase relations in fluoroborate systems. I. Material preparation and the systems NaF—NaBF₄ and KF—KBF₄. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. Vol. 33. Iss. 2. P. 337—343.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ ТРУБ НА ИЗМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Q -ФАКТОРА ВДОЛЬ КОНУСА ДЕФОРМАЦИИ

© 2019 г. С.В. Пилипенко

Полоцкий государственный университет (ПГУ), Респ. Беларусь

Статья поступила в редакцию 26.11.18 г., доработана 25.01.19 г., подписана в печать 29.01.19 г.

Приведены результаты исследования влияния технологических факторов процесса холодной прокатки труб на изменение распределения Q -фактора вдоль конуса деформации. Величина Q -фактора (т.е. отношения действительной деформации по толщине стенки к действительной деформации по среднему диаметру трубы) и характер его распределения вдоль конуса деформации являются контролируемыми показателями при прокатке труб из титановых и циркониевых сплавов определенного сортамента. От Q -фактора зависит, как будут ориентироваться зерна металла – радиально или тангенциально. Желательно, чтобы Q -фактор колебался относительно определенного его значения с небольшой амплитудой вдоль всего конуса деформации. Определено, что выбор метода расчета распределения толщины стенки трубы вдоль конуса деформации играет существенную роль в распределении Q -фактора вдоль конуса деформации. Подтверждены преимущества применения оправок с криволинейной образующей профиля рабочей поверхности. Выясненные в статье зависимости могут использоваться при расчетах маршрутов прокатки и калибровок инструмента станов холодной прокатки труб.

Ключевые слова: холодная пильгерная валковая прокатка труб, технологические факторы, Q -фактор.

Пилипенко С.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры автомобильного транспорта ПГУ (211440, Респ. Беларусь, Витебская обл., г. Новополоцк, ул. Блохина, 29). E-mail: 44-08@mail.ru.

Для цитирования: Пилипенко С.В. Анализ влияния технологических факторов процесса холодной прокатки труб на изменение распределения Q -фактора вдоль конуса деформации. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 30–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-30-35.

Pilipenko S.V.

Analysis of the influence of cold pipe rolling technological factors on the change in Q -factor distribution along the deformation cone

The paper provides the results of studying the effect of technological factors of the cold pipe rolling process on the changing of Q -factor distribution along the deformation cone. The Q -factor value, which is the relationship between actual deformation on the wall thickness and actual deformation on the pipe mean diameter, and the pattern of its distribution along the deformation cone are controlled values when rolling pipes from titanium and zirconium alloys of a certain range. The Q -factor defines whether metal grains will be oriented radially or tangentially. It is desirable that Q -factor fluctuate around its definite value with low amplitude along the entire deformation cone. It is determined that the method used to calculate the pipe wall thickness distribution along the deformation cone has a significant effect on the change in the Q -factor distribution along the deformation cone. The advantages of using mandrels with a curvilinear generatrix of the working surface profile are confirmed. Dependences ascertained in the article can be used to calculate the schedules of rolling and calibration of cold pilgering mill tools.

Keywords: cold pilger rolling of pipes, technological factors, Q -factor.

Pilipenko S.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of automotive transport of the Polotsk State University (211440, Republic of Belarus, Vitebsk region, Novopolotsk, Blokhin str., 29). E-mail: 44-08@mail.ru.

Citation: *Pilipenko S.V.* Analysis of the influence of cold pipe rolling technological factors on the change in Q -factor distribution along the deformation cone. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 30–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-30-35.

Введение

Анизотропия текстуры металла труб из титановых и циркониевых сплавов оказывает большое влияние на надежность их работы [1–4]. Учитывая

то, что данный вид трубопрокатной продукции широко используется в атомной (оболочки ТВЭЛ из циркониевых труб [5] и пр.) и авиакосмической

(титановые трубы для гидросистем самолетов и пр.) отраслях, то требования к обеспечению наличия определенного типа текстуры являются одними из самых высоких, и любые исследования в этом направлении являются актуальными [3–7].

Анализ исследований

Холодной пильгерной валковой прокаткой труб производят прецизионные трубы с повышенными требованиями к чистоте наружной и внутренней поверхностей, точности их геометрических размеров, микро- и макроструктуре, механическим свойствам их материала и пр. [8–11]. Одним из параметров режима деформации, оказывающих значительное влияние на механические свойства и текстуру металла труб, является Q -фактор (отношение действительной деформации по толщине стенки к действительной деформации по средней величине диаметра трубы) [1–4]:

$$Q = \frac{\ln(S_{i-1}/S_i)}{\ln[(D_{i-1} - S_{i-1})/(D_i - S_i)]}, \quad (1)$$

где S_{i-1} , S_i — толщина стенки трубы соответственно до и после деформации в мгновенном очаге деформации (МОД); D_{i-1} , D_i — диаметр трубы соответственно до и после деформации в МОД.

При высоких значениях Q -фактора зерна металла трубы после деформации и последующей термообработки будут ориентироваться радиально, при низких его значениях — тангенциально (рис. 1) [3–7].

Трубы с радиальной текстурой металла имеют более благоприятное сочетание прочности и пластичности, отмечаются повышенной усталостной прочностью и пр. [2–4].

Необходимым является достижение стабильного по величине распределения Q -фактора вдоль конуса деформации без значительного падения

его уровня в зоне предотделки. При этом значения Q -фактора не должны быть очень высокими, так как слишком большое количество зерен будет иметь радиальное ориентирование и трубы не пройдут испытания на механические характеристики.

На характер распределения Q -фактора вдоль конуса деформации влияет множество параметров процесса холодной прокатки труб (ХПТ) [1–4]: тип используемой оправки; ее конусность; начальная конусность и степень крутизны рабочего профиля оправки (при применении оправки с криволинейной образующей рабочего профиля); заложенный в распределении диаметров калибра и диаметров оправки режим деформации по толщине стенки; величина и характер колебаний толщины стенки трубы-заготовки и пр.

В работах [1, 4] определено, что наиболее оптимальными являются калибровки с использованием оправки с криволинейной образующей формы рабочей поверхности. Начальная конусность оправки (конусность перед ее пережимом) должна быть минимально возможной. При исследовании влияния степени крутизны изменения профиля оправки выявлено преимущество оправок с более высокой степенью крутизны. Толщина стенки заготовки должна колебаться ближе к максимальным значениям допуска на точность передельных труб. При расчете калибровок необходимо учитывать тот факт, что при настройке стана на нужную толщину стенки в калибровку должна быть заложена возможность изменения положения оправки именно движением против прямого хода клетки (это важно учитывать и при назначении допусков на геометрические параметры рабочего инструмента стана ХПТ).

Поскольку в формулу определения Q -фактора входят величины обжатий по среднему диаметру трубы и по толщине стенки, то все факторы, на-

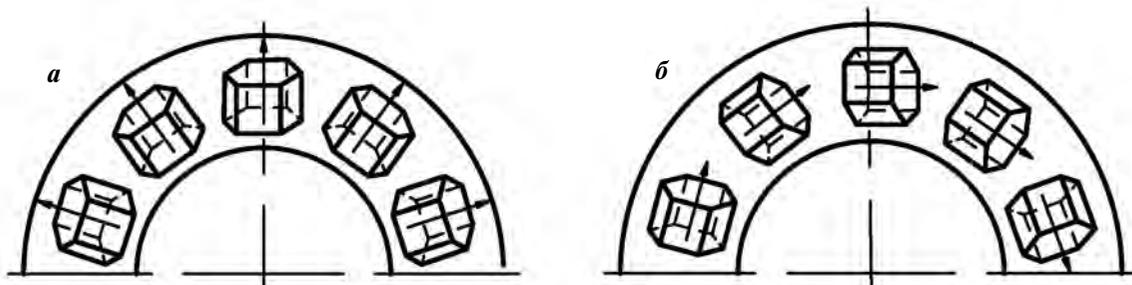


Рис. 1. Влияние распределения значений Q -фактора на текстуру металла труб

a — высокое значение Q -фактора, радиальная структура; *b* — низкое значение Q -фактора, тангенциальная структура [3–6]

прямыми влияющие на эти показатели (даже температурные искажения геометрических параметров рабочего инструмента), играют большую роль. Важным является то, в какой степени каждый из факторов процесса ХПТ влияет на величину и характер распределения Q -фактора и в какой мере этим процессом можно управлять.

Целью статьи является определение влияния метода расчета величины толщины стенки в контрольных сечениях на изменение величины Q -фактора вдоль конуса деформации.

Результаты и их обсуждение

Для расчета толщины стенки в контрольных сечениях конуса деформации станом ХПТ разработан целый ряд методик, использующих те или иные зависимости [12–20]. Для определения характера влияния метода расчета толщины стенки на распределение величины Q -фактора вдоль конуса деформации из множества зависимостей выбраны три (все они проверены автором в практике расчета калибровок для прокатки труб из титановых и циркониевых сплавов).

Первая — кривая Безье второго порядка [19–21]. Для расчета толщины стенки в контрольных сечениях используется зависимость [22, 23]

$$S_i = S_{ред} - \frac{\Delta S_{\Sigma} a_0 (1 - k_i)^2 + 2C \Delta S_{\Sigma} a_1 (1 - k_i) k_i}{a_0 (1 - k_i)^2 + 2a_1 (1 - k_i) k_i + a_2 k_i^2}, \quad (2)$$

где $\Delta S_{\Sigma} = (S_{ред} - S_{тр})$ — абсолютное обжатие по толщине стенки за проход; $S_{ред}$, $S_{тр}$ — толщина стенки соответственно в зоне редуцирования и готовой трубы; $k_i = x_i / x_{з.обж}$ — относительная координата сечения зоны обжатия стенки; x_i — координата i -го сечения (от конца зоны обжатия стенки); $x_{з.обж}$ — длина зоны обжатия стенки; a_0 , a_1 , a_2 — управляющие коэффициенты (0,1–1,0); C — коэффициент крутизны профиля развертки значений толщины стенки вдоль зоны обжатия (0,5–1,0).

Второй способ — калибровка с экспоненциальным законом изменения частных деформаций (по Ю.Ф. Шевакину) [16, 17]:

$$S_i = \frac{S_{ред}}{\frac{\mu_{\Sigma} - 1}{1 - e^n} \left(1 - e^{-n \frac{x_i}{x_{з.обж}}} \right)}, \quad (3)$$

где $\mu_{\Sigma} = S_3 / S_{тр}$ — общий коэффициент вытяжки по толщине стенки; S_3 и $S_{тр}$ — толщина стенки трубы-заготовки и готовой трубы соответственно;

$S_{ред}$ — толщина стенки трубы в конце зоны редуцирования конуса деформации; $x_{з.обж}$ — длина зоны обжатия стенки; $n = 0,64$.

Третий способ — калибровка со степенной зависимостью изменения частных деформаций [17, 18]:

$$S_i = S_{тр} + (S_{ред} - S_{тр}) (x_i / x_{з.обж})^z, \quad (4)$$

где z — коэффициент крутизны профиля развертки значений толщины стенки вдоль зоны обжатия (1,75–3,5).

Диаметр оправки для всех случаев рассчитывался по методике КПО (калибровка пропорциональных обжатий) [17, 18]:

$$d_i = d_{пер} + (d_{ц} - d_{пер} - \alpha_{мин} l_0) (x_{опр.i} / l_{опр})^n + \alpha_{мин} x_{опр.i}, \quad (5)$$

где $d_{ц}$, $d_{пер}$ — диаметры оправки соответственно в цилиндрической части и в пережиме; l_0 — длина рабочего конуса; $\alpha_{мин}$ — начальная конусность ручья и оправки (0,005–0,03); $x_{опр.i}$ — текущая координата рабочей зоны оправки (от пережима); $l_{опр}$ — общая длина рабочей зоны оправки (пережим–цилиндр); n — коэффициент крутизны профиля оправки, изменяющийся в пределах 2,5–4,0.

Для исследования была выбрана калибровка инструмента стана КРВ-25, которая использовалась для изготовления рабочего инструмента при прокатке титановых труб из сплава Gr-2 по маршруту 18×1,9–12,75×1,31. При расчете значений диаметров оправки в контрольных сечениях зоны деформации применяли методику КПО (оправка с криволинейной образующей: $n = 2$, $\alpha_{мин} = 0,005$), при расчете толщины стенки — формулу (2). На рис. 2 показан график распределения значений ди-

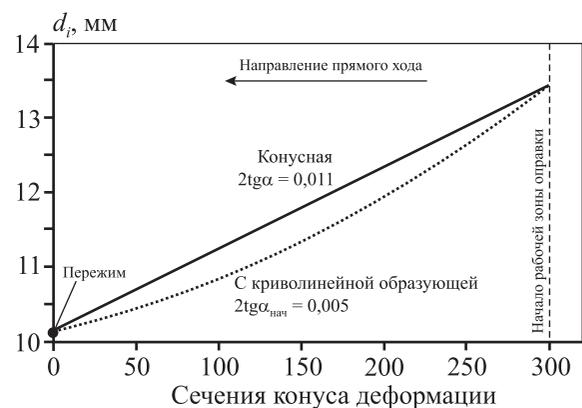


Рис. 2. Распределение значений диаметра оправки стана КРВ-25 вдоль рабочей зоны (сплав Gr-2, маршрут 18×1,9–12,75×1,31)

аметра оправки вдоль рабочей зоны (в сравнении с возможной в этом случае конусной оправкой).

Для анализа того, как влияет метод расчета толщины стенки на распределение Q -фактора вдоль конуса деформации, были также рассчитаны калибровки инструмента с использованием, при определении распределения толщины стенки, формул (3) и (4). После расчета калибровок и всех деформационных характеристик были построены графики распределения Q -фактора вдоль зоны обжатия конуса деформации. Были рассмотрены случаи применения как конусной оправки, так и оправки с криволинейной образующей (распределение величины толщины стенки вдоль конуса при этом не изменялось, рис. 3).

На рис. 4 показаны графики распределения Q -фактора при использовании оправки с криволинейной образующей. Видно, что расчет по формуле (3) (по Ю.Ф. Шевакину) дает линейное распре-

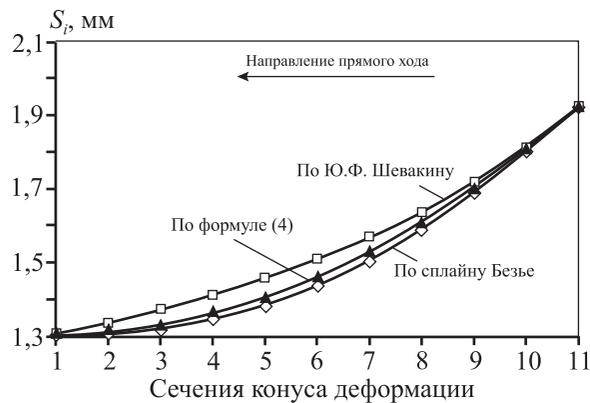


Рис. 3. Распределение значений толщины стенки вдоль зоны обжатия стана КРВ-25 (сплав Gr-2, маршрут 18×1,9–12,75×1,31)

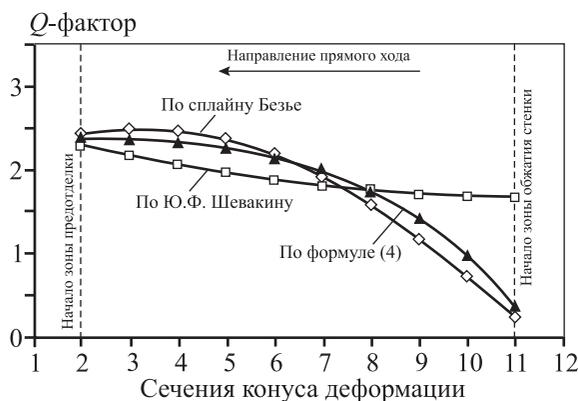


Рис. 4. Графики распределения Q -фактора при использовании оправки с криволинейной образующей (стан КРВ-25, сплав Gr-2, маршрут 18×1,9–12,75×1,31)

деление Q -фактора с небольшим подъемом значений вдоль прямого хода клетки (от 1,69 до 2,31). В случае применения формул (2) и (4) значения Q -фактора в начале конуса деформации лежат значительно ниже отметки 1,69 (0,26 и 0,39 соответственно), однако затем наблюдается значительное повышение этого показателя по кривым 2-го порядка. В итоге при расчете по формуле (4) в начале зоны предделки достигается значение Q -фактора, равное 2,44, при использовании сплайн-линии Безье — 2,88. Таким образом, наибольшее значение Q -фактора дает расчет по формуле (2), при этом отмечается постоянный рост его значений вдоль зоны обжатия, причем ни одна из формул не выдала слишком большой величины Q -фактора, что может быть чревато наведением на материал труб брака по механическим характеристикам [3–7].

На рис. 5 представлены графики распределения Q -фактора при использовании конусной оправки. В этом случае при расчете по формуле (3) снова наблюдается линейное распределение Q -фактора, но с более интенсивным подъемом значений вдоль прямого хода клетки (от 1,027 до 3,077). Зависимости по формулам (2) и (3) так же имеют характер резкого подъема, но по кривым 2-го порядка. Наибольшие значения Q -фактора составляют 3,22 — по сплайну Безье и 3,167 — по формуле (4).

В итоге, применяя конусную оправку в проходе с небольшой конусностью перепада внутреннего диаметра трубы за проход, мы получаем большие значения Q -фактора, чем в случае оправки с криволинейной образующей (при прочих равных факторах). Однако, как известно, слишком большие значения Q -фактора могут привести к браку

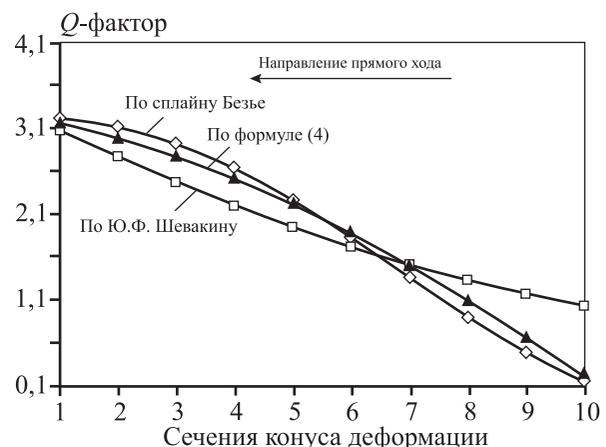


Рис. 5. Графики распределения Q -фактора при использовании конусной оправки ($2\text{tg}\alpha = 0,011$, стан КРВ-25, сплав Gr-2, маршрут 18×1,9–12,75×1,31)

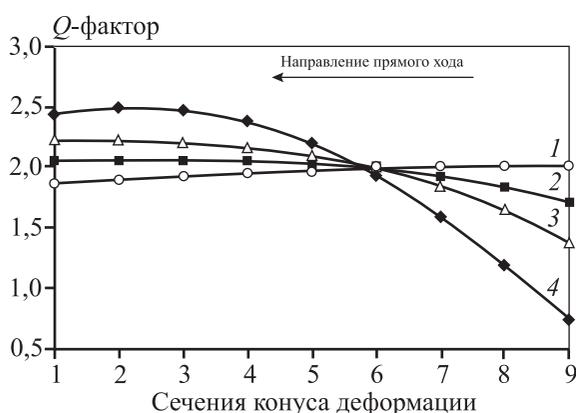


Рис. 6. Графики распределения Q -фактора при использовании конусной оправки и распределении толщины стенки вдоль конуса деформации по сплайн-линии Безье ($2\text{tg}\alpha = 0,011$, стан КРВ-25, сплав Gr-2, маршрут $18 \times 1,9 - 12,75 \times 1,31$)

1–4 – линии распределения Q -фактора при разных возможных значениях коэффициентов a_0 , a_1 , a_2 и C

труб (см. выше). Выбрав конусную оправку, мы не имеем такой возможности в регулировке режима деформации, как с оправкой с криволинейной образующей. При использовании конусной оправки все изменения режима распределения значений Q -фактора выполняются управляющими распределением толщины стенки вдоль рабочего конуса коэффициентами. Тут преимущество явно на стороне сплайн-линии Безье — изменяя величины коэффициентов a_0 , a_1 , a_2 и C , можно получить значительную гамму кривых различного характера распределения величины Q -фактора вдоль конуса деформации (см. рис. 6).

Как видно из рис. 6, возможность распределения Q -фактора по сплайну Безье при разных возможных значениях коэффициентов a_0 , a_1 , a_2 и C ограничивается только само собой получающимся равенством площади криволинейной трапеции между горизонтальной осью и вновь полученной линией распределения. Это равенство определяется параметрами обжатия по толщине стенки и диаметру, задаваемыми распределением режимов деформации по проходам технологического маршрута, и требует дальнейшего исследования.

Заключение

Результаты анализа литературных источников свидетельствуют, что величина и характер распределения Q -фактора вдоль конуса деформации станов ХПТ оказывают значительное влияние на

механические свойства и текстуру труб из титановых и циркониевых сплавов, причем трубы с радиальной текстурой металла имеют более благоприятное сочетание прочности и пластичности. Величина Q -фактора определяется параметрами процесса ХПТ, которые напрямую или опосредованно влияют на уровень обжатия по толщине стенки и величину редуцирования трубы в мгновенном очаге деформации стана ХПТ.

При оценке того, как сказывается метод расчета толщины стенки в контрольных сечениях на распределении значений Q -фактора вдоль конуса деформации, выяснено, что применение при расчете деформационных параметров процесса ХПТ сплайн-линии Безье позволяет в более полной мере использовать заложенные при расчете маршрута прокатки труб режимы обжатия труб из прохода в проход (с точки зрения благоприятного характера распределения Q -фактора вдоль конуса деформации в каждом отдельном проходе). Дополнительно подтверждены преимущества применения оправок с криволинейной образующей профиля рабочей поверхности.

Литература/References

1. Houghon A.C., Bowen A.W. Aspects of texture control with TI-3Al-2,5V seamless cold worked aircraft hydraulic tube. *Ironmaking Steelmaking*. 1995. No. 1. P. 68–70.
2. Balakin V.F., Pilipenko S.V. Influence of the parameters of the process of the cold pilger tube rolling on the Q -factor distribution along the cone of deformation. *ITATube J.* 2016. No. 1. P. 94–97.
3. Abe H., Furugen M. Method of evaluating workability in cold pilgering. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. No. 8. P. 1687–1693.
4. Пилипенко С.В. Исследование влияния параметров процесса ХПТ на распределение Q -фактора вдоль конуса деформации. В сб.: *Инновационные технологии в машиностроении*: Матер. науч.-техн. конф. с междунар. участием (г. Новополоцк, 19–20 апр. 2018 г). Новополоцк: Полоцкий гос. ун-т, 2018. С. 247–251. Pilipenko S.V. Investigation of the influence of the parameters of the HPT process on the distribution of the Q -factor along the deformation cone. In: *Innovative technologies in mechanical engineering*: Mater. sci.-techn. conf. with intern. participation (Novopolotsk, 19–20 April 2018). Novopolotsk: Polotsk. gos. univ., 2018. P. 247–251 (In Russ.).
5. Abe H., Furugen M. Method of evaluating workability in cold pilgering of zirconium alloy tube. *Mater. Trans.* 2010. Vol. 51. No. 7. P. 1200–1205.

6. *Ажажа В.М., Вахрушева В.С., Дергач Т.А., Ковтун К.В., Мальных Д.Г., Петельгузов И.А., Соколенко В.И.* Технология изготовления изделий из циркониевых сплавов для атомной энергетики и некоторые свойства сплавов циркония (обзор). Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999.
Azhazha V.M., Vakhrusheva V.S., Dergach T.A., Kovtun K.V., Malykhin D.G., Petel'guzov I.A., Sokolenko V.I. Manufacturing technology of products from zirconium alloys for atomic energy and some properties of zirconium alloys (review). Khar'kov: NNTs KhFTI, 1999 (In Russ.).
7. *Furugen M., Hayashi C.* Application of the theory of plasticity of the cold pilgering of tubes. *J. Mech. Work. Technol.* 1984. No. 10. P. 273—286.
8. *Frolov I., Schaper M., Grydin O., Andreiev V., Tereschenko A.* Propagation of surface defects at cold pilger rolling of tubes and pipes. *Metall. Min. Ind.* 2018. No. 9. P. 72—79.
9. *Schulze H.D., Toggler G., Bodmann E.* Propagation of circumferential and longitudinal cracks in straight pipes and pipe bends. *Nucl. Eng. Design.* 1980. No. 58. P. 19—31.
10. *Krishna Aditya Y.V.* Complexity of pilgering in nuclear applications. *J. Eng. Res. Appl.* 2014. Vol. 4. No. 11. P. 41—46.
11. *Frolov I., Mamuzić I., Danchenko V.N.* The heat conditions of the cold pilger rolling. *Metalurgija — Sisak then Zagreb.* 2006. No. 45 (3). P. 179—184.
12. *Заводчиков С.Ю., Лосицкий А.Ф., Комиссаров В.А., Сафонов В.Н.* Калибровка инструмента для холодной прокатки труб: Пат. 2156174 (РФ). 2000.
Zavodchikov S.Yu., Lositskii A.F., Kotrekhov V.A., Komissarov V.A., Safonov V.N. Calibration tool for cold rolling tubes: Pat. 2156174 (RF). 2000 (In Russ.).
13. *Коробочкин И.Ю.* Некоторые вопросы калибровки инструмента станов холодной периодической прокатки труб. В сб.: *Проблемы и перспективы получения конкурентоспособной продукции в горно-металлургическом комплексе Украины.* Днепропетровск: НМетАУ, 2001. С. 515—528.
Korobochkin I.Yu. Some issues of tool calibration for cold rolling mills of pipes. In: *Problems and prospects of obtaining competitive products in the mining and metallurgical complex of Ukraine.* Dnepropetrovsk: NMetAU, 2001. P. 515—528 (In Russ.).
14. *Тетерин П.К.* Рациональная калибровка валков станов холодной прокатки труб. *Сталь.* 1953. No. 12. С. 45—49.
Teterin P.K. Rational calibration rolls of cold rolling mill. *Stal'.* 1953. No. 12. P. 45—49 (In Russ.).
15. *Кекух С.Н.* Разработка и внедрение рациональных режимов деформации и параметров калибровки для производства труб из нержавеющей стали и сплавов с улучшенным качеством поверхности на станах холодной прокатки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: НМетАУ, 1996.
Kekukh S.N. Development and implementation of rational deformation modes and calibration parameters for the production of pipes from stainless steels and alloys with improved surface quality in cold rolling mills: Abstract of the dissertation of PhD. Dnepropetrovsk: NMetAU, 1996. (In Russ.).
16. *Шевакин Ю.Ф.* Калибровка и усилия при холодной прокатке труб. М.: Metallurgizdat, 1963.
Shevakin Yu.F. Calibration and effort during cold rolling of pipes. Moscow: Metallurgizdat, 1963 (In Russ.).
17. *Данченко В.Н., Фролов Я.В., Фролов В.Ф.* Холодная пильгерная прокатка труб. Днепропетровск: Пороги, 2005.
Danchenko V.N., Frolov Ya.V., Frolov V.F. Cold pilger tube rolling. Dnepropetrovsk: Porogi, 2005 (In Russ.).
18. *Azizoglu Y.* Modeling of cold pilgering of tubes. Lulea University of Technology: Graphic Production, 2017.
19. *Christersson M.* How to make a cubic Bézier spline. URL: <http://www.malinc.se/m/MakingABezierSpline.php> (accessed: 28.11.2018).
20. *Chen D., Wang G.J.* Developable Bézier function surface. *Prog. Natur. Sci.* 2002. No. 12 (5). P. 383—387.
21. Building cubic B-spline URL: <https://www.ibiblio.org/e-notes/Splines/B-spline.htm> (accessed: 29.11.2018).
22. *Пилипенко С.В., Григоренко В.У., Маркевич И.В.* Развитие метода расчета параметров процесса холодной прокатки труб на станах ХПТ с использованием линий Безье. *Теория и практика металлургии.* 2012. No. 3. С. 28—30.
Pilipenko S.V., Grigorenko V.U., Markevich I.V. The development of a method for calculating the parameters of the process of cold rolling of pipes on HPT mills using Bezier lines. *Teoriya i praktika metallurgii.* 2012. No. 3. P. 28—30 (In Russ.).
23. *Пилипенко С.В., Григоренко В.У.* Развитие метода расчета параметров процесса холодной прокатки труб на станах ХПТ и ХПТР с использованием линий Безье при разработке продольного профиля рабочего конуса деформации. *Системные технологии.* 2011. No. 4. С. 35—40.
Pilipenko S.V., Grigorenko V.U. Development of a method for calculating the parameters of the process of cold rolling of pipes on CPR and CPRR mills using Bezier lines in the development of a longitudinal profile of the working deformation cone. *Sistemnye tekhnologii.* 2011. No. 4. P. 35—40 (In Russ.).

ГЕТЕРОФАЗНАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Hf–Si–Mo–B, ПОЛУЧЕННАЯ СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ СВС И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2019 г. Ю.С. Погожев, М.В. Лемешева, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов,
В.И. Вершинников, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 03.12.18 г., доработана 22.01.19 г., подписана в печать 25.01.19 г.

Работа посвящена получению гетерофазной порошковой и консолидированной керамики на основе боридов и силицидов гафния и молибдена путем комбинирования методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Композиционные керамические СВС-порошки $\text{HfB}_2\text{–HfSi}_2\text{–MoSi}_2$ получали по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья, при котором волна горения характеризуется температурами 1750–2119 К и довольно высокими значениями массовых скоростей горения 8,4–9,3 г/с. Структура синтезированных СВС-порошков состоит из относительно крупных зерен MoSi_2 размером до 10 мкм и субмикронных вытянутых зерен HfB_2 , преимущественно расположенных внутри зерен MoSi_2 , а также округлых выделений Si. Состав с меньшей концентрацией бора содержит большое количество полиэдрических зерен HfSi_2 размером менее 10 мкм. Полученные порошки характеризуются средним размером частиц ~6 мкм при максимальном размере до 26 мкм. Фазовые составы консолидированной методом ГП керамики и синтезированных СВС-порошков идентичны. Микроструктура компактных образцов состоит из ограненных вытянутых зерен HfB_2 размером 0,5–10,0 мкм, полиэдрических зерен HfSi_2 и MoSi_2 размером до 8–10 мкм и прослоек кремния. Консолидированная керамика обладает высокой структурной и химической однородностью, низкой остаточной пористостью 1,1–1,7 %, высокой твердостью 11,7–12,6 ГПа и теплопроводностью 62–87 Вт/(м·К).

Ключевые слова: диборид гафния, силицид гафния, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, магнийтермическое восстановление, горячее прессование, порошок, керамика.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС», ст. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Лемешева М.В. – аспирант кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС», инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: lemescheva.margarita@yandex.ru.

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

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

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.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: Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А.

Гетерофазная керамика в системе Hf–Si–Mo–B, полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования.

Изв. вузов. Цветн. металлургия. 2019. No. 3. С. 36–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46.

Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A.

Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods

The paper focuses on obtaining heterophase powder ceramics and consolidated ceramics based on borides and silicides of hafnium and molybdenum by combining the methods of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and hot pressing (HP). Composite ceramic SHS powders $\text{HfB}_2\text{–HfSi}_2\text{–MoSi}_2$ were obtained according to the scheme of magnesium-thermal reduction from oxide raw materials where the combustion wave is characterized by temperatures of 1750–2119 K and high mass combustion rates of 8,4–9,3 g/s. The structure of synthesized SHS powders consists of relatively large MoSi_2 grains up to 10 μm in size and submicron elongated

HfB₂ grains located mainly inside the MoSi₂ grains and rounded Si precipitates. The composition with a lower concentration of boron contains a large number of polyhedral HfSi₂ grains with a size of less than 10 μm. The resulting powders are characterized by an average particle size of ~6 μm with a maximum size up to 26 μm. Phase compositions of ceramics consolidated by the HP method and SHS synthesized powders are identical. The microstructure of compact samples consists of faceted HfB₂ elongated grains 0,5–10,0 μm in size, polyhedral HfSi₂ and MoSi₂ grains up to 8–10 μm in size and silicon interlayers. Consolidated ceramics has a high structural and chemical homogeneity, low residual porosity of 1,1–1,7 %, high hardness of 11,7–12,6 GPa and thermal conductivity of 62–87 W/(m·K).

Keywords: hafnium diboride, hafnium silicide, self-propagating high-temperature synthesis, magnesium thermal reduction, hot pressing, powder, ceramics.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», senior researcher of the Scientific-educational centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Lemesheva M.V. – postgraduate student of the Department of PM&FC, engineer of the Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), researcher of the Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. – senior researcher of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Vershinnikov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of Selfpropagating high-temperature synthesis laboratory, Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC, head of Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 36–46 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46.

Введение

Одним из важных аспектов развития авиационно-космической отрасли является разработка высокотемпературных конструкционных материалов для изготовления теплонагруженных узлов и конструкций летательных аппаратов, способных работать в условиях высокоскоростных потоков окислительного газа. К перспективным материалам относится керамика на основе диборида гафния, которая характеризуется высокой температурой плавления (~3380 °C) [1, 2], повышенными теплопроводностью (104 Вт⁻¹·К⁻¹) [1], твердостью (28 ГПа) и модулем упругости (480 ГПа) [2], устойчивостью к термическому удару, эрозии и окислению [1]. Несмотря на эти преимущества, практическое применение чистого HfB₂ ограничивается особенностями его окисления, которое начинается при достаточно низких температурах (400–500 °C) с образованием HfO₂ и B₂O₃ по реакции [3]:



Механизм окисления HfB₂ подобен окислению ZrB₂. При достижении температуры 480 °C образующийся расплав B₂O₃ растекается по поверхности керамики и формирует сплошную пленку, высту-

пающую в качестве эффективного диффузионного барьера, защищающего от проникновения кислорода. Однако при температурах выше 1100 °C оксид бора начинает испаряться [3–5], а свыше 1500 °C давление пара B₂O₃ над поверхностью резко снижается, процесс испарения интенсифицируется, что приводит к увеличению скорости окисления. С ростом температуры окисления HfB₂ происходит образование газообразного оксида бора BO₂ и низших оксидов B₂O₂, BO и B₂O [6].

Образующийся оксид гафния HfO₂ характеризуется более высокой температурой плавления (2810 °C) и термической стабильностью по сравнению с ZrO₂ (2667 °C) [7, 8], а также имеет меньший коэффициент термического расширения (КТР), который при 100 °C равен 5,3·10⁻⁶ К⁻¹ вместо 7,01·10⁻⁶ К⁻¹ для ZrO₂ [9]. Оксид гафния представляет собой пористый материал, в котором поры служат каналами для кислорода [7]. С целью повышения стойкости к окислению в керамику на основе HfB₂ вводят кремнийсодержащие соединения, например SiC, MoSi₂ и др. [10–12]. Добавка SiC повышает стойкость к окислению при температурах свыше 1300 °C за счет образования

плотной стеклообразной фазы SiO_2 , обладающей превосходными барьерными свойствами, ограничивающей проникновение кислорода в глубь материала. Одновременное присутствие в окисленном слое SiO_2 и V_2O_5 приводит к формированию боросиликатного стекла, которое не только эффективно сопротивляется высокотемпературному окислению, но и обладает эффектом самозалечивания дефектов и трещин. Кроме того, при высокотемпературном окислении такой керамики образуется термически стабильный силикат гафния HfSiO_4 , также залечивающий возникающие трещины и поры [1, 3, 13–17].

При введении MoSi_2 в процессе окисления формируется защитный слой SiO_2 , способный выдерживать температуры вплоть до 1700°C . При температурах до 750°C окисление MoSi_2 протекает с образованием легколетучего оксида MoO_3 в соответствии с реакцией (2), а выше 750°C образуется силицид Mo_5Si_3 по реакции (3) [12, 18]:



Легирование MoSi_2 оказывает позитивное влияние на спекаемость боридной керамики в процессе консолидации, что повышает ее прочность [18].

Основными условиями при получении консолидированной конструкционной керамики на основе тугоплавких соединений, в том числе и на основе HfB_2 , являются высокие значения температуры, давления и длительности изотермической и изобарической выдержек. В первую очередь это связано с сильными ковалентными связями и низкой самодиффузией боридов металлов IV–VI групп Периодической системы [19, 20]. Для консолидации керамик на основе HfB_2 распространенными являются методы горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) [10, 19–25]. Применение ГП позволяет создавать компактные материалы с плотностью, близкой к теоретической, и высокими механическими свойствами. К преимуществам метода ИПС можно отнести сравнительно низкую температуру и меньшую продолжительность процесса по сравнению с ГП, что препятствует укрупнению зерна и способствует росту механических свойств.

В качестве исходных материалов для ГП и ИПС используют композиционные порошки тугоплавких соединений или их смеси. Весьма перспективным прекурсором для получения высокотем-

пературных керамик на основе HfB_2 являются порошки, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [26]. СВС-порошки обладают улучшенной спекаемостью по сравнению с порошками, полученными традиционными методами, например карботермическим восстановлением. Повышенная концентрация дефектов в СВС-порошках является следствием экстремальных скоростей нагрева и охлаждения ($2000\text{--}20000\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$) при распространении фронта горения [27–29]. Кроме того, порошковая СВС-технология не требует применения высококачественного сырья благодаря эффекту «самоочистки» продуктов синтеза в волне горения, а также сочетает в себе простоту аппаратного оформления и высокую энергоэффективность, так как основана на использовании внутреннего тепла системы, выделяющегося при горении [26, 30]. С экономической точки зрения наиболее эффективной разновидностью порошковой СВС-технологии является магнийтермическое восстановление (МВ) [26], позволяющее получать композиционные порошки при использовании оксидного сырья. Композиционные порошки, полученные по схеме МВ, обладают высокой дисперсностью, узкой фракционностью и гомогенным химическим составом.

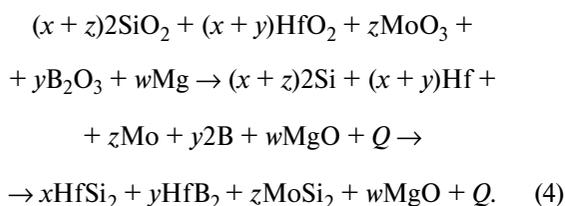
Настоящая работа посвящена исследованию структуры, фазового состава и свойств порошковой и консолидированной керамики $\text{HfB}_2\text{--HfSi}_2\text{--MoSi}_2$, полученной комбинированием методов СВС-магнийтермического восстановления и ГП.

Материалы и методы исследований

Композиционные порошки на основе боридов и силицидов гафния и молибдена получали по схеме магнийтермического синтеза с восстановительной стадией. Исходными компонентами для приготовления реакционных смесей являлись порошки HfO_2 (ЧДА), SiO_2 (ЧДА), MoO_3 (ЧДА) и V_2O_5 . Прекурсором для получения порошка V_2O_5 служил крупнозернистый борный ангидрид с размером частиц $1\text{--}2\text{ мм}$, который подвергался размолу в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ); для приготовления реакционных смесей брали фракцию с размером частиц менее 100 мкм . Остальные порошки использовали в состоянии поставки. Восстановителем в составе реакционной смеси служил порошок Mg марки МПФ-3 со средним размером частиц $100\text{--}150\text{ мкм}$ и содер-

жанием основного компонента не менее 98,5 %. С целью обеспечения более полного восстановления оксидного сырья в процессе горения магний вводили с небольшим избытком.

Расчет составов реакционных смесей для синтеза керамических порошков проводили с учетом двухстадийного взаимодействия в системе, когда на первой стадии происходит восстановление оксидных компонентов магнием, а на второй — восстановленные элементы реагируют друг с другом с образованием конечных продуктов. Расчетное содержание Hf, Si, Mo и B после восстановления оксидов варьировалось в широком диапазоне, %: 28,6—58,8 Hf; 20,7—20,9 Si; 10,0—11,1 Mo; 2,1—8,8 B. Последующее взаимодействие восстановленных компонентов позволило получить керамические порошки, содержащие HfB_2 , HfSi_2 и MoSi_2 . Схема магнийтермического синтеза с восстановительной стадией в общем виде описывается выражением



В данном выражении x , y , z , w — коэффициенты, зависящие от состава конечного продукта; Q — тепловыделение, Дж/моль.

Смешивание исходных компонентов проводили в ШВМ в стальных барабанах объемом 3 л. Размольными телами служили шары и цилиндры из твердого сплава ВК6, которые загружались в барабан в соотношении масс 1 : 6. Синтез проводили в свободной насыпке с использованием универсального СВС-реактора с объемом реакционной водоохлаждаемой камеры 8 л производства ИСМАН. Давление аргона составляло 3 МПа. Для поджига реакционной смеси применяли вольфрамовую спираль. Ход процесса горения контролировали по значениям давления внутри реакционной камеры, которые регистрировались с помощью манометра. Продукты синтеза представляли собой высокопористый спек, содержащий целевые боридные и силицидные фазы, оксид магния MgO и непрореагировавший Mg .

Массовую скорость горения (U_T^m) вычисляли как отношение исходной массы реакционной смеси к времени горения. Адиабатическую температуру горения ($T_T^{\text{ад}}$) рассчитывали с помощью программного обеспечения THERMO, разрабо-

танного в ИСМАН. Расчет энтальпий химических реакций (ΔH) проводили с использованием online-калькулятора FACT, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

Размол пористого спека проводили в два этапа: сначала дробили в щековой дробилке, а затем измельчали в ШВМ до получения частиц размером менее 250 мкм. Выделение целевого продукта из продуктов синтеза осуществляли путем химической отмывки (кислотного обогащения) в растворе соляной кислоты, так как чистые металлы (Hf и Mo) и их соединения в ней нерастворимы [31, 32]. При взаимодействии соляной кислоты с MgO и непрореагировавшим Mg образуется водорастворимая соль MgCl_2 . Полученный осадок целевого продукта после кислотного обогащения отфильтровывали, промывали водой и сушили. Деагломерацию частиц гетерофазного порошка проводили в планетарной центробежной мельнице МПП-1. Выход целевого продукта (η) рассчитывали как отношение массы после химической отмывки и размола к массе синтезированного спека.

Консолидацию порошков выполняли методом ГП на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 15 мм при давлении 30 МПа. Температура процесса варьировалась в диапазоне 1200—1250 °С в зависимости от состава порошка. Контроль температуры осуществлялся пирометром, расположенным на внешней стороне матрицы пресс-формы на расстоянии 25 мм от консолидируемого образца.

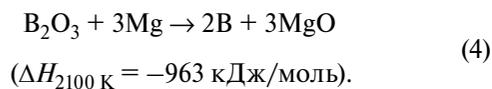
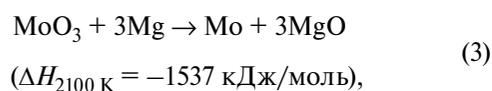
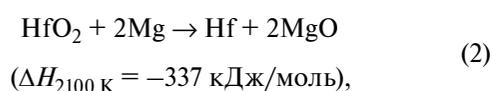
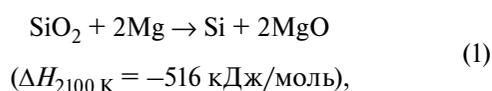
Анализ гранулометрического состава полученных керамических порошков проводили на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия). Плотность ($\rho_{\text{гидр}}$) консолидированных образцов измеряли путем гидростатического взвешивания на весах AND1 GR-202 (A&D, Япония). Истинную плотность ($\rho_{\text{ист}}$) определяли с помощью гелиевого пикнометра «AccuPyc 1340» (Micromeritics, США). Остаточную пористость ($P_{\text{ост}}$) рассчитывали исходя из значений относительной плотности ($\rho_{\text{гидр}}/\rho_{\text{ист}}$). Твердость по Виккерсу (HV) измеряли на автоматизированном твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 10 кг. Теплопроводность керамики определяли с использованием установок «LFA 447 Nanoflash» и «DSC 404 C Pegasus» (NETZSCH, Германия) исходя из значений температуропроводности и теплоемкости материала.

Фазовый состав порошков и спеченных образцов исследовали методом рентгеноструктур-

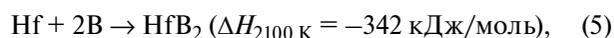
ного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемка рентгеновских спектров велась в интервале углов $2\theta = 10\div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Время экспозиции на каждую точку съемки составляло 4 с. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием специального пакета программ и данных картотеки JCPDS. Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., Япония), оснащенный приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) элементного состава «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, США). Съемка велась во вторичных и отраженных электронах при различных увеличениях.

Результаты и их обсуждение

Процесс горения протекает в две стадии: на первой — происходит восстановление оксидных компонентов магнием, на второй — восстановленные элементы вступают в химическое взаимодействие между собой. На 1-й стадии магнийтермического восстановления протекают следующие химические реакции:



На 2-й стадии определяющим является химическое взаимодействие между восстановленными Hf, Mo, Si и B по реакциям



В табл. 1 приведены составы исходных смесей с максимальным (состав 1) и минимальным (состав 2) содержаниями боридной фазы в продуктах синтеза. Там же представлены параметры горения (адиабатическая температура $T_{\text{r}}^{\text{ад}}$ и массовая скорость горения $U_{\text{r}}^{\text{м}}$), расчетный состав продуктов синтеза при $T_{\text{r}}^{\text{ад}}$ и выход целевого продукта (η) относительно массы реакционной смеси.

Наиболее высокая адиабатическая температура (2119 К) наблюдается для смеси состава 1 с наибольшим содержанием B_2O_3 . Это связано с высоким тепловыделением при магнийтермическом восстановлении B_2O_3 по реакции (4), а также при вторичном взаимодействии восстановленных Hf и B по реакции (5). Состав 2 характеризуется меньшим значением $T_{\text{r}}^{\text{ад}} = 1750 \text{ К}$. Содержание MoO_3 в реакционных смесях близко, а следовательно, вклад в общее тепловыделение от реакции восстановления этого оксида идентичен. Следует отметить, что температура горения в реальных условиях ниже расчетных адиабатических значений $T_{\text{r}}^{\text{ад}}$, что связано с тепловыми потерями на прогрев окружающей среды. В то же время процесс горения характеризуется высокими значениями $U_{\text{r}}^{\text{м}} = 8,4\div 9,3 \text{ г/с}$. Большее значение $U_{\text{r}}^{\text{м}}$ зафиксировано для состава 1.

Равновесный состав продуктов синтеза из смеси 1 представлен фазами HfB_2 , MoSi_2 и чистым Si, а также шлаковой фазой MgO , которые при адиабатической температуре горения в основном находятся в конденсированном состоянии. Отсут-

Таблица 1
Расчетный состав реакционных смесей, равновесный состав продуктов синтеза, параметры горения и выход целевого продукта

№ состава	Содержание исходных компонентов в смеси, мас.%					$T_{\text{r}}^{\text{ад}}$, К	$U_{\text{r}}^{\text{м}}$, г/с	Равновесный состав продуктов синтеза, мас.%						η , %
	SiO_2	HfO_2	MoO_3	B_2O_3	Mg			HfB_2	MoSi_2	Si	HfO_2	Mg	MgO	
1	16,2	29,9	5,5	10,3	38,1	2119	9,3	14	4	11	—	—	71	31
2	23,0	30,5	6,4	2,7	37,4	1750	8,4	8	6	8	23	11	44	34

Таблица 2

Результаты РФА синтезированных керамических порошков в системе Hf–Si–Mo–B

№ состава	Фаза							
	HfB ₂ <i>hP3/4</i>		MoSi ₂ <i>tI6/2</i>		Si <i>cF8/1</i>		HfSi ₂ <i>oC12/1</i>	
	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм
1	63	$a = 0,3137$ $c = 0,3469$	18	$a = 0,3204$ $c = 0,7842$	19	$a = 0,5420$	–	–
2	14	$a = 0,3140$ $c = 0,3473$	22	$a = 0,3205$ $c = 0,7843$	8	$a = 0,5425$	56	$a = 0,3672$ $b = 1,4537$ $c = 0,3642$

ствии в продуктах синтеза исходных оксидных компонентов (SiO₂, HfO₂, MoO₃ и B₂O₃) и чистого магния указывает на полное протекание процессов восстановления. Расчет равновесного состава продуктов для варианта 2 показал наличие HfO₂ и непрореагировавшего магния. По мере охлаждения фазовый состав меняется и отличается от равновесного.

Выход целевого продукта в виде керамического порошка меняется в интервале 31–34 % и не зависит от состава реакционной смеси. В табл. 2 представлены результаты РФА синтезированных порошков после кислотной отмывки шлаковой оксидной фазы MgO и непрореагировавшего магния.

Основные фазы в порошках — HfB₂, HfSi₂, MoSi₂ и Si, что соответствует расчетному составу. Порошок, синтезированный из смеси 1, не содержит дисилицида HfSi₂. Основной фазой в нем является HfB₂ с концентрацией 63 %. Основная фаза в порошке из смеси 2 — HfSi₂ с содержанием 56 %. Помимо указанных фаз в продуктах присутствуют MoSi₂ (18–22 %) и свободный кремний (8–19 %). Значения периодов решеток отдельных фаз практически идентичны и не зависят от состава порошка. Из табл. 1 и 2 следует, что в процессе охлаждения продуктов синтеза происходят довосстановление HfO₂, увеличение доли фаз HfB₂ и MoSi₂, а также образование HfSi₂ (состав 2). Согласно [33], HfSi₂ кристаллизуется из пересыщенного гафнием кремниевого расплава.

На рис. 1 представлены микроstructures синтезированных порошков до (*a, б*) и после (*в, г*) деагломерации в планетарной мельнице, позволяющие оценить морфологию и размер частиц. Микроstructure порошков, полученных по схеме магний-термического восстановления без применения дополнительной механической обработки, довольно

неоднородна и состоит преимущественно из крупных агломератов размером до 25–30 мкм.

Деагломерация позволила уменьшить размер агломератов до 5–7 мкм. Порошки обоих составов характеризуются высокой химической однородностью, что подтверждает МРСА картами распределения основных элементов сплава (Hf, Mo и Si) (рис. 2). После деагломерации порошки имеют полиэдрическую форму частиц (рис. 1, *в, г*).

На рис. 3 представлены интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам до и после деагломерации.

Видно (см. рис. 3), что порошки характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам. После деагломерации порошков максимум смещается в область меньших размеров (рис. 3, *в, г*), так же как и перегиб на интегральных кривых гранулометрического состава.

Средние размеры частиц ($D_{ср}$) и значения их интегрального распределения приведены в табл. 3. Можно отметить, что высокоэнергетическая механическая обработка в планетарной мельнице позволяет снизить средний размер частиц в 2 раза с 10,6–11,8 до 6,0–6,1 мкм. При этом их максимальный размер также уменьшается на 25–30 % с 33,7–37,4 до 23,3–26,5 мкм. Данный анализ позволяет сделать вывод о существенном росте доли мелкой фракции в результате деагломерации.

Исследования микроstructures гетерофазных порошков согласуются с данными РФА. На рис. 4 показаны структуры при большем увеличении.

Порошок, полученный из смеси 1, содержит относительно крупные зерна MoSi₂ и субмикронные вытянутые зерна HfB₂, расположенные преимущественно внутри зерен MoSi₂. Помимо указанных фаз в его структуре присутствуют округлые выделения кремния. Порошок из смеси 2, помимо

вышеперечисленных структурных составляющих, содержит большое количество зерен полиэдрической формы фазы HfSi_2 , формирующейся на этапе вторичного структурообразования при взаимодействии восстановленного гафния с кремниевым расплавом. Механизм фазообразования и выделе-

ния HfB_2 в волне горения многокомпонентной системы Mo—Hf—Si—B в случае синтеза из элементов изучен в работе [34]. Схожий механизм может быть реализован в волне горения на второй стадии магнийтермического синтеза. Восстановление HfO_2 магнием по реакции (2) протекает на завер-

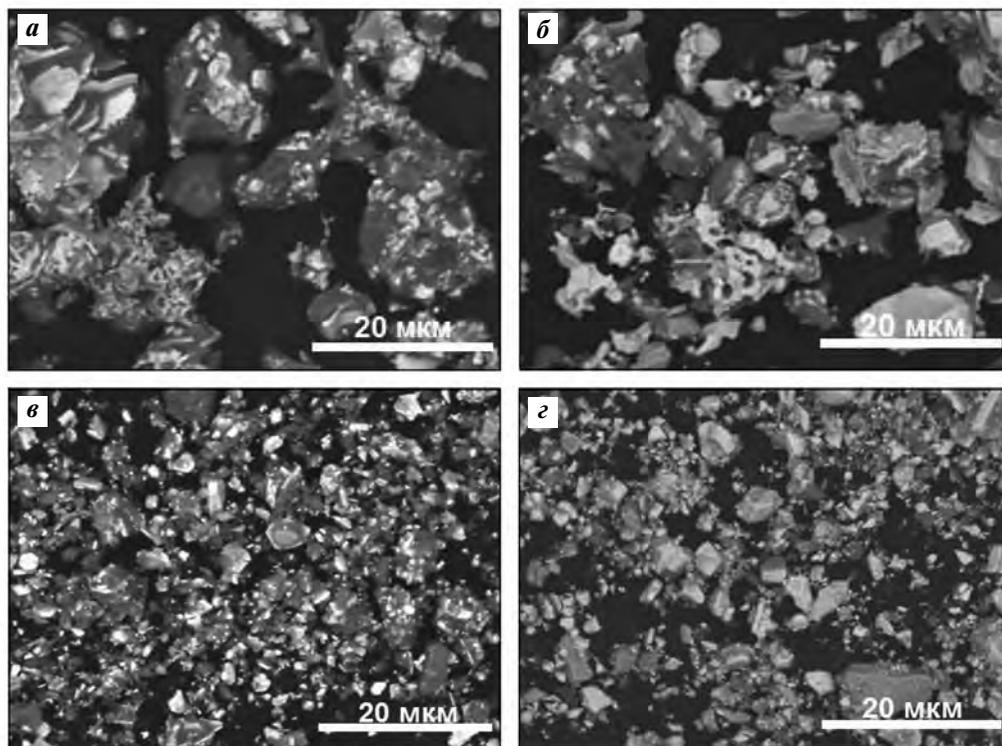


Рис. 1. Микроструктура синтезированных порошков до (а, б) и после (в, г) деагломерации в планетарной мельнице а, в – состав 1; б, г – состав 2

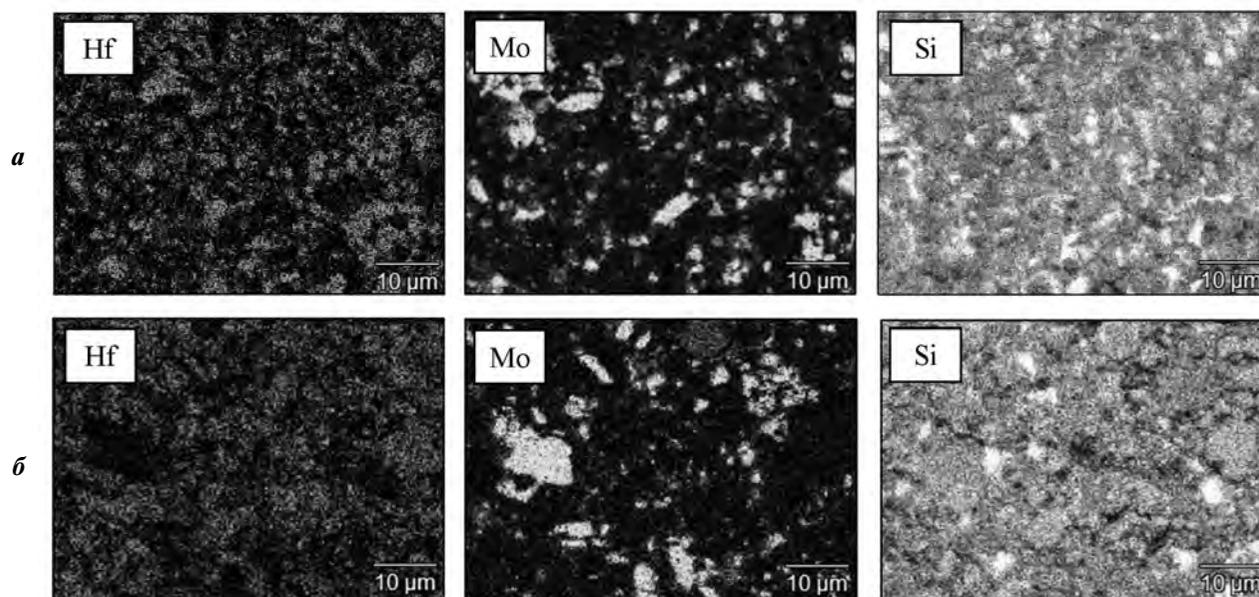


Рис. 2. Карты распределения Hf, Mo и Si в синтезированном порошке составов 1 (а) и 2 (б)

Таблица 3

Средний размер частиц и интегральное распределение частиц по размерам

№ состава	Размер частиц, мкм							
	До деагломерации				После деагломерации			
	D_{cp}	D_{10}	D_{50}	D_{99}	D_{cp}	D_{10}	D_{50}	D_{99}
1	11,8	4,0	10,3	37,4	6,1	0,7	4,3	26,5
2	10,6	3,2	9,1	33,7	6,0	1,0	5,0	23,3

Примечание. D_{10} , D_{50} , D_{99} – максимальный размер частиц порошковой фракции с объемной долей соответственно 10, 50 и 99 %.

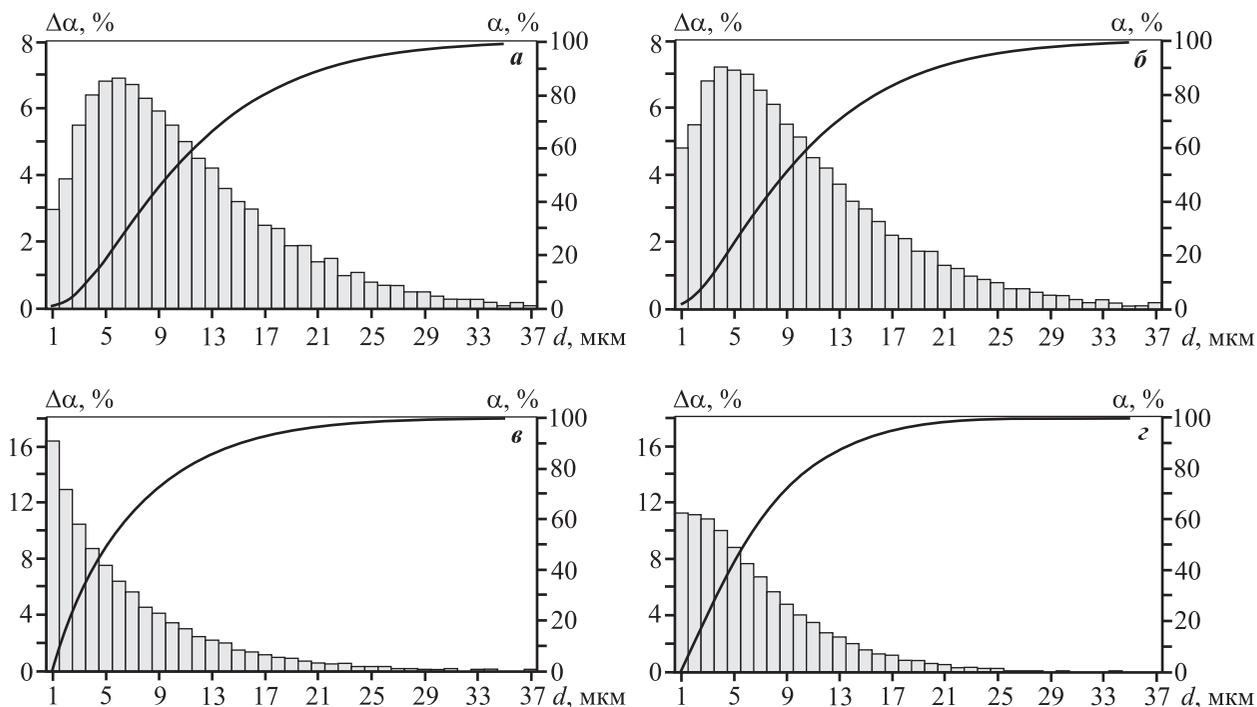


Рис. 3. Гранулометрический состав синтезированных порошков до (*а, б*) и после (*в, г*) деагломерации в планетарной мельнице

а, в – состав 1; *б, г* – состав 2

$\Delta\alpha$ – доля частиц размером менее X ; α – суммарная доля частиц размером менее X

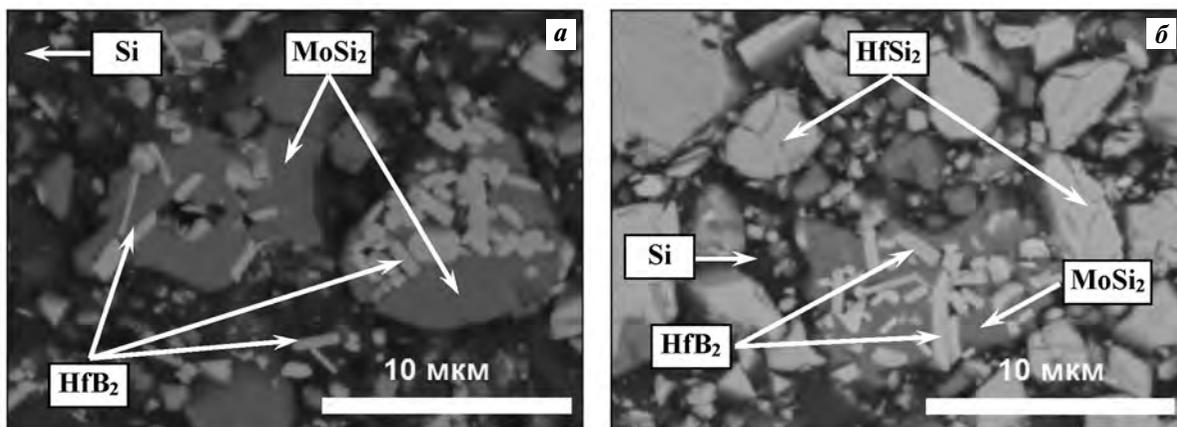


Рис. 4. Микроструктуры СВС-порошков составов 1 (*а*) и 2 (*б*)

Таблица 4

Фазовый состав горячепрессованной керамики

№ состава	Фаза							
	HfB ₂ <i>hP3/4</i>		MoSi ₂ <i>tI6/2</i>		Si <i>cF8/1</i>		HfSi ₂ <i>oC12/1</i>	
	Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм	Доля, мас.%	Период, нм
1	61	$a = 0,3137$ $c = 0,3468$	22	$a = 0,3205$ $c = 0,7848$	17	$a = 0,5419$	–	–
2	16	$a = 0,3141$ $c = 0,3473$	21	$a = 0,3205$ $c = 0,7843$	8	$a = 0,5425$	55	$a = 0,3685$ $b = 1,4541$ $c = 0,3647$

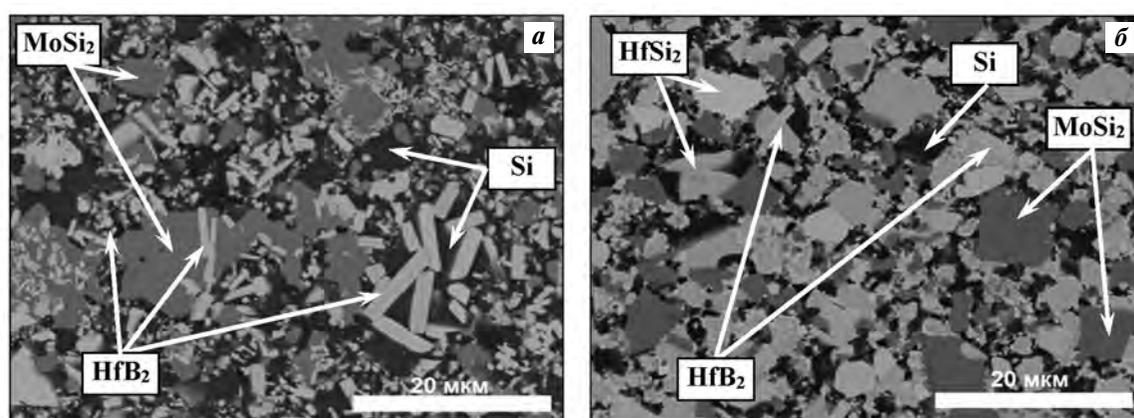


Рис. 5. Микроструктура ГП-керамики составов 1 (а) и 2 (б)

шающем этапе первой стадии процесса. Поэтому в случае магнийтермического синтеза приоритетным становится механизм кристаллизации фазы HfB₂ из кремниевого расплава, пересыщенного гафнием и бором.

Фазовый состав спеченной керамики, полученной горячим прессованием СВС-порошков, представлен в табл. 4.

Сравнение данных РФА, представленных в табл. 2 и 4, позволило сделать вывод о том, что фазовые составы СВС-порошков и консолидированных образцов идентичны, а небольшие различия в содержании фаз находятся в пределах погрешности метода РФА. Значительных изменений периодов решетки фаз также не установлено. Таким образом, при горячем прессовании не происходит изменений фазового состава.

Микроструктуры ГП-керамики двух составов представлены на рис. 5.

Керамика состава 1 включает три основные структурные составляющие: 1) светло-серые зерна HfB₂ прямоугольной вытянутой формы с размером в продольном направлении от 0,5–1,0 до 8–

10 мкм; 2) серые зерна MoSi₂ полиэдрической формы размером до 10 мкм; 3) темно-серую кремниевую матрицу. Основной структурной составляющей керамики состава 2 являются светло-серые зерна HfSi₂ полиэдрической формы размером менее 8 мкм. Остальные компоненты структуры аналогичны керамике состава 1. Исходя из данных МРСА, представленных на рис. 6, ГП-образцы обладают высокой однородностью элементного состава. Однако в образце состава 2 встречаются относительно крупные скопления Мо.

В табл. 5 приведены значения гидростатической и истинной плотностей, остаточной пористости, теплопроводности и твердости консолидированной керамики. Наличие дисилицида MoSi₂ и свободного кремния облегчает зернограничное скольжение, улучшая спекаемость, что обеспечивает низкую остаточную пористость на уровне 1,1–1,7 %. Исследуемая керамика обладает высокими значениями теплопроводности $\lambda = 62 \pm 87$ Вт/(м·К) за счет наличия диборида HfB₂ и некоторого количества свободного кремния.

Гетерофазная керамика, содержащая фазы HfB₂,

Таблица 5
Плотность и пористость горячепрессованных материалов

№ состава	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Твердость HV , ГПа
1	5,1	5,2	1,7	87	12,6
2	6,0	6,1	1,1	62	11,7

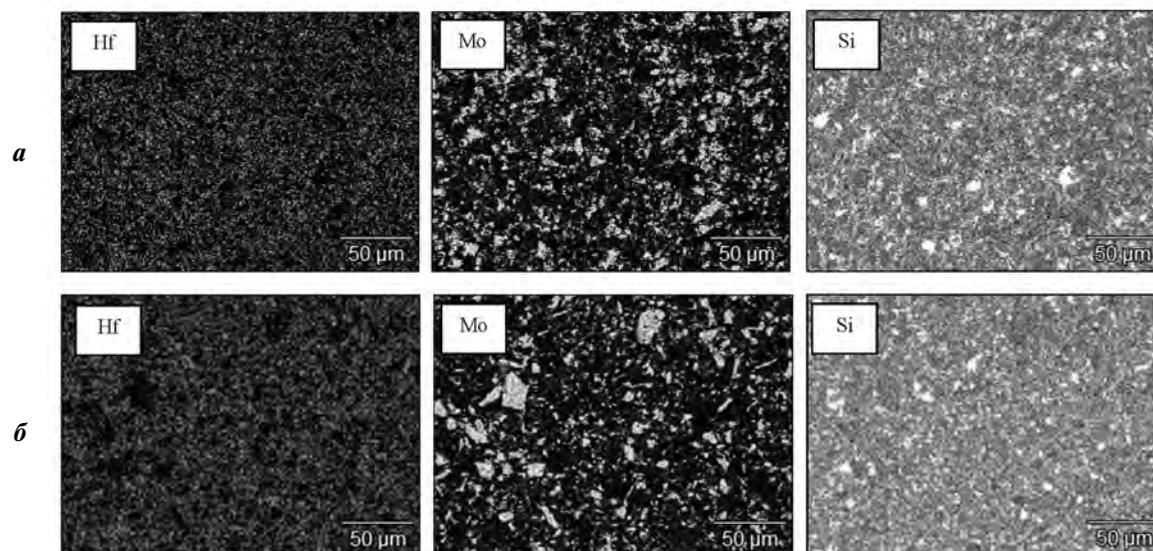


Рис. 6. Карты распределения основных элементов в ГП-образцах составов 1 (а) и 2 (б)

HfSi₂/Si и MoSi₂, является перспективным конструкционным материалом для создания теплонагруженных элементов конструкций, работающих в условиях интенсивных потоков окислительного газа.

Выводы

1. Методом СВС по схеме магнийтермического синтеза получены керамические порошки состава, %: 14–63 HfB₂, 18–22 MoSi₂, 0–56 HfSi₂, 8–19 Si, характеризующиеся средним размером частиц ~6 мкм при максимальном размере до 26 мкм.

2. СВС-порошки использованы для получения методом горячего прессования гетерофазных керамических материалов, состоящих из ограниченных зерен HfB₂ вытянутой формы размером 0,5–10,0 мкм, HfSi₂ и MoSi₂ полиэдрической формы размером до 8–10 мкм и кремниевой прослойки.

3. Керамические материалы обладают структурной и химической однородностью, остаточной пористостью 1,1–1,7 %, твердостью 11,7–12,6 ГПа и высокой теплопроводностью 62–87 Вт/(м·К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117.

Литература/References

1. Wang P., Li H., Yuan R., Wang H., Zhang Y., Zhao Z. The oxidation resistance of two-temperature synthetic HfB₂–SiC coating for the SiC coated C/C composites. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 747. P. 438–446.
2. Nasser M.M. Comparison of HfB₂ and ZrB₂ behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603–606.
3. Pavese M., Fino P., Badini C., Ortona A., Marino G. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2059–2067.
4. Mattia D., Desmaison-Brut M., Dimovski S., Gogotsi Y., Desmaison J. Oxidation behaviour of an aluminium nitride–hafnium diboride ceramic composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. P. 1789–1796.
5. Zhang Wu-zhuang, Zeng Yi, Gbologah Lemuel, Xiong Xiang, Huang Bai-yun. Preparation and oxidation property of ZrB₂–MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2011. Vol. 21. P. 1538–1544.
6. Поилов В.З., Прямилова Е.Н. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния. *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. No. 1. С. 59–62.

- Poilov V.Z., Pryamilova E.N. Oxidation thermodynamics of boride zirconium and hafnium. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2016. Vol. 61. No. 1. P. 59—62 (In Russ.).
7. Ren J., Zhang Y., Fu Y., Zhang P., Tian S., Zhang L. Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 344. P. 250—258.
 8. Xiong X., Wanga Y., Li G., Chen Z., Sun W., Wang Z. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 77. P. 25—30.
 9. Zhuiykov S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of HfO₂—ZrO₂—Y₂O₃—Al₂O₃ electrolyte compositions for high-temperature oxygen measurement. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. P. 967—976.
 10. Guo S., Liu T., Ping D., Nishimura T. Enhanced high-temperature strength of HfB₂—SiC composite up to 1600°C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 1152—1157.
 11. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂—MoSi₂ composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815.
 12. Mashayekh S., Baharvandi H.R. Effects of SiC or MoSi₂ second phase on the oxide layers structure of HfB₂-based composites. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 15053—15059.
 13. Wang P., Li H., Ren X., Yuan R., Hou X., Zhang Y. HfB₂—SiC—MoSi₂ oxidation resistance coating fabricated through in-situ synthesis for SiC coated C/C composites. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 722. P. 69—76.
 14. Wang P., Li H., Sun J., Yuan R., Zhang L., Zhang Y., Li T. The effect of HfB₂ content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 339. P. 124—131.
 15. Wang T., Luo R. Oxidation protection and mechanism of the HfB₂—SiC—Si/SiC coatings modified by in-situ strengthening of SiC whiskers for C/C composites. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 12370—12380.
 16. Ren X., Mo H., Wang W., Feng P., Guo L., Li Z. Ultrahigh temperature ceramic HfB₂—SiC coating by liquid phase sintering method to protect carbon materials from oxidation. *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 217. P. 504—512.
 17. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂—MoSi₂ composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815.
 18. Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R. Oxidation of MoSi₂-based composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 1992. Vol. 155. P. 183—198.
 19. Enneti R.K., Carney C., Park S., Atre S.V. Taguchi analysis on the effect of process parameters on densification during spark plasma sintering of HfB₂—20SiC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 293—296.
 20. Venugopal S., Paul A., Vaidhyathan B., Binner J.G.P., Heaton A., Brown P.M. Synthesis and spark plasma sintering of sub-micron HfB₂: Effect of various carbon sources. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 1471—1479.
 21. Licheri R., Orrù R., Musa C., Mario Locci A., Cao G. Consolidation via spark plasma sintering of HfB₂/SiC and HfB₂/HfC/SiC composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. P. 572—578.
 22. Wang H., Lee S., Feng L. HfB₂—SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 11009—11013.
 23. Gürçan K., Ayas E. In-situ synthesis and densification of HfB₂ ceramics by the spark plasma sintering technique. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 3547—3555.
 24. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂—SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. P. 197—205.
 25. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂—SiC and HfB₂—SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 199—215.
 26. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. (Eds.). Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. history, theory, technology, and products. Elsevier, 2017.
 27. Orrù R., Cao G. Spark plasma sintering of SHS powders. In: *Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, theory, technology, and products*. Elsevier, 2017. P. 349—351.
 28. Mishra S.K., Das S., Pathak L.C. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 364. P. 249—255.
 29. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A. M., Cao G. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 6406—6413.
 30. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 311—332.
 31. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985.
Levinskiy M.I., Mazanko A.F., Novikov I.N. Chloride hydrogen and hydrochloric acid. Moscow: Khimiya, 1985 (In Russ.).
 32. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1 и 2. Химия металлов. М.: Мир, 1972.
Ripan R., Chetyanu I. Inorganic chemistry. Vol. 1 and 2. Metals chemistry. Moscow: Mir, 1972 (In Russ.).
 33. Gokhale A.B., Abbeschian G.J. The Hf—Si (hafnium—silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1989. Vol. 10. No. 4. P. 390—393.
 34. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi₂—HfB₂—MoB. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 96—107.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОРОДНОСТИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРИГОДНОСТИ К ОПЕРАЦИЯМ ЛИСТОВОЙ ШТАМПОВКИ СПЛАВОВ АМг2 И АМг6

© 2019 г. Е.А. Носова, А.А. Фадеева, М.А. Стародубцева

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

Статья поступила в редакцию 18.06.18 г., доработана 15.12.18 г., подписана в печать 20.12.18 г.

Качество изделий, получаемых из листовых алюминиевых сплавов, сильно зависит от технологических особенностей процесса листовой штамповки, а также от структуры листовых полуфабрикатов. Размер зерна и однородность зеренной структуры – одни из ключевых структурных особенностей, влияющих на показатели штампуемости. Предложен метод и выполнена оценка однородности зеренной структуры. Оценка штампуемости сплавов АМг2 и АМг6 проводилась на основании измерений показателя упругой отдачи, минимального радиуса гибки, определения числа текучести, показателя деформируемости по Мартенсу. Путем холодной деформации (со степенью деформации 20 %) и последующего рекристаллизационного отжига при температурах 250, 350 и 450 °С в течение 1 ч получена зеренная структура размером $(26,8 \pm 7,4) \div (126 \pm 43)$ мкм (сплав АМг6) и $(120 \pm 11) \div (264 \pm 130)$ мкм (сплав АМг2). В результате обработки выявлена роль исходного размера зерна: более крупнозернистая структура сплава АМг2 привела к более крупному зерну после деформации и отжига. Установлено, что с ростом размера зерна в обоих сплавах наблюдаются увеличение показателя по Мартенсу и снижение числа текучести, что свидетельствует о повышении штампуемости сплавов в вытяжных операциях листовой штамповки. С ростом размера зерен в сплаве АМг2 показатель упругого последействия уменьшается в 1,5–1,7 раза, а минимальный радиус гибки увеличивается, а в сплаве АМг6 показатель упругого последействия повышается в 1,1–1,2 раза, а минимальный радиус гибки снижается. Минимальный радиус гибки у сплава АМг6 остается выше, чем в сплаве АМг2, независимо от размера зерна. Разнозернистость в сплаве АМг6 вызывает рост показателя по Мартенсу и минимального радиуса гибки, уменьшение числа текучести, а в сплаве АМг2 – увеличение показателя по Мартенсу и минимального радиуса гибки, снижение числа текучести. С увеличением разнозернистости наблюдается большой разброс данных для показателя упругой отдачи. В сплаве АМг6 низкая температура отжига привела к сохранению нерекристаллизованной структуры, что повлияло на снижение штампуемости.

Ключевые слова: размер зерен, алюминиевые сплавы, рекристаллизация, листовая штамповка, число текучести, упругое последействие, минимальный радиус гибки, показатель по Мартенсу.

Носова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: eanosova@mail.ru.

Фадеева А.А. – студентка Института авиационной техники Самарского университета.
E-mail: anastasiafadeeva95@gmail.com.

Стародубцева М.А. – студентка Института авиационной техники Самарского университета.
E-mail: masha.199419@mail.ru.

Для цитирования: Носова Е.А., Фадеева А.А., Стародубцева М.А. Исследование влияния однородности зеренной структуры на показатели пригодности к операциям листовой штамповки сплавов АМг2 и АМг6. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 3. С. 47–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-47-55.

Nosova E.A., Fadeeva A.A., Starodubtseva M.A.

Research of grain size homogeneity effect on sheet stamping ability characteristics of Al2Mg and Al6Mg alloys

The quality of products made of sheet aluminum alloys strongly depends on the technological features of the sheet stamping process, as well as on the structure of sheet semi-finished products. The grain size and grain structure uniformity are among the key structural features that influence stampability. A method is proposed and the homogeneity of the grain structure is evaluated. Stampability of Al2Mg and Al6Mg aluminium alloys was evaluated based on measurements of the spring back index, minimum bending radius, stamping ratio, and Martens strain index. Cold work (with a strain degree of 20 %) and subsequent recrystallization annealing at temperatures of 250, 350 and 450 °C for 1 h were used to obtain a grain structure of $(26,8 \pm 7,4) \div (126 \pm 43)$ μm (Al6Mg alloy) and $(120 \pm 11) \div (264 \pm 130)$ μm (Al2Mg alloy) in size. As a result of processing, the effect of the initial grain size was revealed: the coarser structure of the Al2Mg alloy led to a larger grain size after strain and annealing. It was found that an increase in the grain size in both alloys leads to an increase in the Martens index and a decrease in the stamping ratio, which indicates higher stampability of the alloys

in the drawing operations of sheet stamping. In the Al2Mg alloy, an increase in the grain size leads to a decrease in the spring back index by 1,5–1,7 times, and an increase in the minimum bending radius. In the Al6Mg alloy, an increase in the grain size leads to an increase in the spring back index by 1,1–1,2 times, and a decrease in the minimum bending radius. The Al6Mg minimum bending radius remains higher compared to Al2Mg regardless of the grain size. Grain size inhomogeneity in the Al6Mg alloy causes an increase in the Martens index and minimum bending radius, and a decrease in the stamping ratio. In the Al2Mg alloy, grain size inhomogeneity causes an increase in the Martens index and minimum bending radius, and a decrease in the stamping ratio. For the spring back index, the increase in grain size inhomogeneity causes a high scatter of data. In the Al6Mg alloy, the low annealing temperature led to the preservation of the non-recrystallized structure, which influenced the decrease in stampability.

Keywords: grain size, aluminum alloys, recrystallization, sheet forming, stamping ratio, spring back, minimum bending radius, Martens index.

Nosova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of metal technology and aviation materials science, Samara University (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: eanosova@mail.ru.

Fadeeva A.A. – student of Aviation Devices Institute, Samara University. E-mail: anastasiafadeeva95@gmail.com.

Starodubtseva M.A. – student of Aviation Devices Institute, Samara University. E-mail: masha.199419@mail.ru.

Citation: *Nosova E.A., Fadeeva A.A., Starodubtseva M.A.* Research of grain size homogeneity effect on sheet stamping ability characteristics of Al2Mg and Al6Mg alloys. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 47–54 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-47-55.

Введение

Качество изделий, получаемых из листовых алюминиевых сплавов, в значительной мере зависит от технологических особенностей процесса листовой штамповки, а также от структуры листовых полуфабрикатов. Было установлено [1–3], что размер зерна оказывает существенное влияние на механические свойства листов и изделий из них. В работе [4] проведена оценка влияния размерного эффекта на обрабатываемость материалов при штамповке, механическом точении и шлифовании.

В исследовании [5] показано, что увеличение размера зерна в алюминиевом сплаве АА6061 (АД31) от 170 до 300 мкм привело к образованию более крупных рельефных складок на поверхности нагруженных кристаллов. Появление складок на поверхности может способствовать росту шероховатости поверхности листовых заготовок и ускоренному износу штампов [6]. С другой стороны, мелкозернистая структура листовых материалов может приводить к повышению предела текучести согласно закону Холла—Петча и способствовать ускоренному износу штамповых материалов [7], особенно при реализации вытяжных операций.

Типичной зоной для оценки зеренной структуры листовых материалов в работах, посвященных этой тематике, являются как боковая, так и лицевая поверхности. Так, в исследованиях [3, 4] оценку размера зерна проводили относительно толщины листового образца, но в случае крупнозернистой структуры, когда размер зерна больше толщины листа, величину размера зерна оценива-

ли на лицевой поверхности. Российский стандарт ГОСТ 21631-76 «Листы из алюминия и алюминиевых сплавов» предусматривает оценку зеренной структуры на лицевой поверхности листовых образцов.

В большинстве работ влияние однородности зеренной структуры на свойства материалов рассматривается только в связи со структурными изменениями при нагреве и охлаждении сталей. Что касается алюминиевых сплавов, то в публикациях [8, 9] приведены результаты теоретического расчета режимов нагрева и деформации для получения ультрамелкозернистой равноосной структуры на примере сплава АМг5. Показано, что такая структура необходима для реализации механизма зернограничного проскальзывания, характерного для сверхпластичности. Однако расчеты даны только в теории и не реализованы на практике. Автор [10] называет разнородность в металлах нежелательной и описывает возможные механизмы ее возникновения при собирательной рекристаллизации. Однако экспериментальных данных о влиянии разнородности листовых материалов на штампуемость не представлено.

Оценку зеренной структуры и ее однородности в листовых материалах проводили в работах [11, 12]. Для этих целей можно использовать количественную оценку с помощью величины стандартного отклонения согласно ГОСТу 5639.

Оценку штампуемости принято выполнять посредством технологических проб. Например, для вытяжных операций штампуемость оценивают по

значению высоты сферической лунки по Эриксену [13], что регламентировано ГОСТом 10510. Другой технологической пробой предусмотрено определение предельного коэффициента вытяжки. Однако эти испытания не регламентированы, но в справочниках встречаются данные для различных сплавов [14]. Испытания на изгиб [15], условия проведения которых прописаны ГОСТом 14019, позволяют установить значения угла пружинения и минимального радиуса гибки, а следовательно, и возможность реализации гибочных операций для обрабатываемых листов. Кроме технологических проб, оценку штампуемости и деформируемости можно осуществлять с помощью комбинированных показателей — таких, как показатель по Мартенсу, число текучести или кривые предельных деформаций, полученных на основании результатов стандартных испытаний на одноосное растяжение [16, 17].

Деформируемые сплавы системы Al—Mg в виде листов широко используются для получения деталей и узлов в различных отраслях машиностроения: транспортном машиностроении, судостроении, ракетостроении, автомобилестроении и др. [12, 14]. Например, сплав АМг2 применяется для изготовления сосудов и посуды химического назначения, а также в строительстве для быстровозводимых зданий. Сплав АМг6 используют для изготовления элементов надстройки морских и речных судов. Указанные изделия в основном получают методами листовой штамповки, поэтому знание поведения этих материалов в технологических операциях в зависимости от зеренной структуры представляет большой интерес.

В настоящей работе приведены результаты оценки размера зерен и однородности (разнозернистости) структуры и их влияния на показатели упругой отдачи, минимальный радиус гибки, число текучести и показатель деформируемости по Мартенсу для сплавов АМг2 и АМг6.

Методика и материалы

Для исследования применяли холоднокатаные листовые заготовки алюминиевых сплавов АМг6 и АМг2 толщиной 2,5 и 1,3 мм. В качестве предварительной термической обработки использовали полный отжиг для выравнивания свойств по сечению образцов ($t = 410\text{ °C}$ для сплава АМг2 и $t = 330\text{ °C}$ для сплава АМг6) с выдержкой в течение 1 ч и охлаждением на воздухе [14, 18].

Исходный размер зерна на лицевой поверхности заготовок из сплава АМг6 составил $18 \pm 1,3\text{ мкм}$, из сплава АМг2 — $29 \pm 3,5\text{ мкм}$.

Для получения различных размеров зерен в образцах применяли рекристаллизационный отжиг после холодного деформирования. Степень деформации и температуру отжига для получения 3 различных значений размера зерна выбирали на основе диаграмм рекристаллизации [19]. Необходимо было получить как крупнозернистую, так и мелкозернистую структуры, а также различную степень однородности зеренной структуры. Для этого были выбраны стадии начала рекристаллизации, первичной и собирательной рекристаллизации. Образцы прокатывали в холодном состоянии со степенью деформации 20 %. Такую степень обжатия удалось реализовать при холодной прокатке обоих сплавов. При больших обжатиях в листах из сплава АМг6 появлялись боковые трещины.

Образцы отжигали в печи при температурах 250, 350 и 450 °C в течение 1 ч. После отжига из заготовок в продольном направлении вырезали образцы, которые испытывали на одноосное растяжение (ГОСТ 1497). Образцы также подвергали испытаниям на гибку в инструментальном штампе (ГОСТ 14019).

В результате испытаний на одноосное растяжение были получены значения предела прочности (σ_B), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ). На основании этих данных рассчитывали показатель по Мартенсу:

$$M = (\sigma_B / \sigma_{0,2}) \delta$$

и число текучести:

$$n = \sigma_{0,2} / \sigma_B.$$

Испытания на изгиб проводили в штампе с углом 90° и радиусом скругления 5 мм. После этого гнутые образцы сканировали и проводили измерение их геометрии (угла раскрытия полок) в программе КОМПАС 2D. Коэффициент упругой отдачи рассчитывали по формуле

$$k_{\text{пруж}} = (\alpha_{\text{пр}} - \alpha_{\text{шт}}) / \alpha_{\text{шт}},$$

где $\alpha_{\text{пр}}$ — измеренный угол между полками после гибки, $\alpha_{\text{шт}} = 90^\circ$ — угол штампа.

Далее образцы испытывали согласно ГОСТу 14019-80 до появления первой трещины. Затем снова проводили измерения в указанной программе для получения значения радиуса в очаге

гибки и расчета минимального радиуса гибки по формуле

$$r_{\min} = r_{\text{тр}}/s,$$

где $r_{\text{тр}}$ — радиус скругления профиля в области образования трещины, мм; s — толщина листовой заготовки, мм.

Микроструктуру изучали на лицевой поверхности заготовок, которая при листовой штамповке находится в контакте с деформирующим инструментом. Для этого шлифы заливали в эпоксидную смолу для возможности шлифовки образцов. Затем поверхность обрабатывали наждачной бумагой, шлифовали и полировали. Травление образцов из сплава АМг6 осуществляли 30 %-ным раствором ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) в воде при температуре 35 °С в течение 10 мин. Травление образцов из сплава АМг2 проводили в течение 1 мин в растворе: 180 мл H_2O + 180 мл HCl + 120 мл HNO_3 + 30 мл HF и промывали в проточной воде [20].

Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе МЕТАМ РВ (АО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) с оптической системой для фотографирования и проведения простейших геометрических измерений.

Средний размер зерен рассчитывали методом секущих (ГОСТ 5639). Разнозернистость оценивали как стандартное среднеквадратичное отклонение, отнесенное к среднему размеру зерна.

На основании полученных данных были построены графики зависимости числа текучести, показателя по Мартенсу, минимального радиуса гибки, коэффициента упругого последействия от размера зерен и разнозернистости.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения предела прочности, условного предела текучести, относительного удлинения исследуемых сплавов приведены в таблице.

На рис. 1 показаны зависимости размера зерна сплавов от температуры отжига. Точки представляют собой результаты замеров, штриховые линии — тенденции изменения полученных данных.

Как видно из рис. 1, в результате рекристаллизационного отжига сплав АМг6 сохранил меньший размер зерна по сравнению с АМг2: в сплаве АМг6 $d_{\text{ср}} = (26,8 \pm 7,4) \div (126 \pm 43)$ мкм, в сплаве АМг2 $d_{\text{ср}} = (120 \pm 11) \div (264 \pm 130)$ мкм. Если обратить-

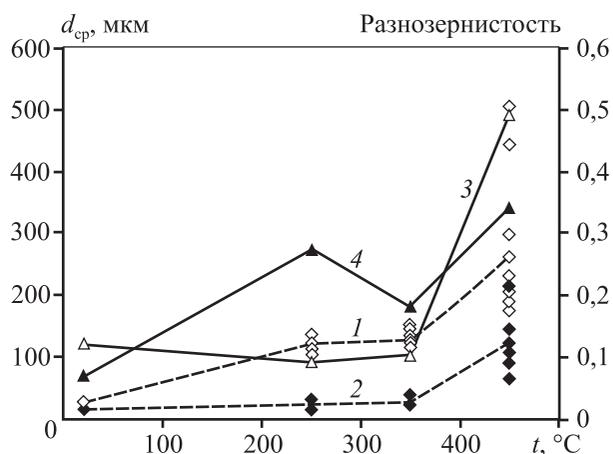


Рис. 1. Изменение размера зерна (1, 2, штриховые линии) и разнозернистости (3, 4, сплошные линии) сплавов АМг2 (1, 3) и АМг6 (2, 4) с ростом температуры отжига

Показатели основных механических свойств образцов из сплавов АМг2 и АМг6 после холодной деформации и отжига

Сплав	Температура отжига, °С	Модуль Юнга E, ГПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %
АМг6	250	1,84	336 ± 16	181 ± 7	41 ± 3
	350	1,56	304 ± 20	149 ± 7	40 ± 9
	450	1,66	291 ± 16	117 ± 15	49 ± 9
Согласно ГОСТ 20631 и ОСТ 90155			Не менее 28–32 кгс/мм ² (280–320 МПа)	Не менее 13–16 кгс/мм ² (130–160 МПа)	Не менее $\delta_{10} = 15\%$
АМг2	250	1,25	212 ± 4	118 ± 2,9	20 ± 2
	350	1,19	205 ± 11	116 ± 2,9	25 ± 4
	450	1,05	171 ± 3,5	70 ± 2	25 ± 1
Согласно ГОСТ 21631			Не менее 17 кгс/мм ² (170 МПа)	Не регламентируется	Не менее $\delta_{10} = 16 \div 18\%$

ся к диаграммам рекристаллизации [19], то можно обнаружить, что с повышением содержания магния в сплавах системы Al—Mg наблюдается тенденция к увеличению d_{cp} при условии, что исходное зерно было одинаковым по размеру. Если же перед обработкой давлением и последующим рекристаллизационным отжигом сплав имел более крупное зерно, то и после рекристаллизации материал сохраняет более крупнозернистую структуру. Это же наблюдение совпадает с результатами, полученными в работе [21] для сплава AA5182 (аналога российского сплава АМГ5 по ГОСТу 4784).

Изменение разнородности на рис. 1 показано ломаной линией, ее также подтверждает разброс значений размера зерна. В сплаве АМГ2 разнородность находится в пределах 0,12—0,49, в сплаве АМГ6 — в интервале 0,07—0,34. При этом в сплаве АМГ2 разнородность увеличивается по мере роста температуры, а в сплаве АМГ6 сначала снижается от 0,28 до 0,18, а затем увеличивается до 0,34.

Зависимости минимального радиуса гибки (r_{min}) и числа текучести (n) от размера зерен в сплавах представлены на рис. 2. Видно, что с увеличением размера зерна число текучести снижается в обоих сплавах. Минимальный радиус гибки в сплаве АМГ6 уменьшается по мере увеличения d_{cp} , в то время как в сплаве АМГ2 он растет.

В целом, сплав АМГ6 обладает большим минимальным радиусом гибки и меньшим числом текучести по сравнению со сплавом АМГ2, что демонстрирует хорошую пригодность его мелкозернистой структуры к вытяжным операциям и плохую — к гибочным процессам.

На рис. 3 показаны зависимости показателя по Мартенсу (M) и показателя упругой отдачи ($k_{пруж}$) от среднего размера зерен.

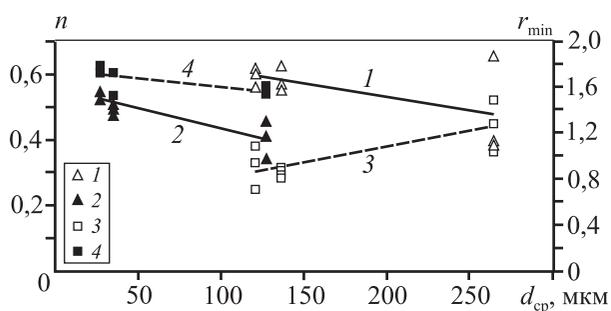


Рис. 2. Зависимости числа текучести (1, 2, сплошные линии) и минимального радиуса гибки (3, 4, штриховые линии) от среднего размера зерен в сплавах АМГ2 (1, 3) и АМГ6 (2, 4)

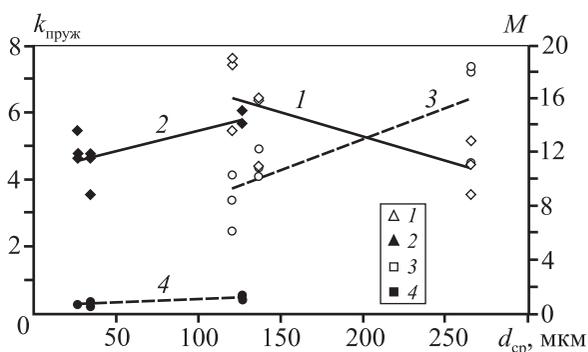


Рис. 3. Зависимости показателя упругой отдачи (1, 2, сплошные линии) и показателя по Мартенсу (3, 4, штриховые линии) от среднего размера зерен в сплавах АМГ2 (1, 3) и АМГ6 (2, 4)

С ростом размера зерен показатель по Мартенсу повышается в обоих сплавах, при этом меньшими значениями обладает сплав АМГ6, более легированный магнием. Показатель упругой отдачи в сплаве АМГ2 снижается с увеличением размера зерен, а в сплаве АМГ6 — возрастает.

Как показывают теоретические расчеты [22], величина упругой отдачи ($k_{пруж}$) зависит от толщины заготовок (s), положения нейтрального слоя (k), предела текучести (σ_T) и модуля Юнга (E) штампуемых материалов:

$$k_{пруж} = 0,375 \frac{1}{ks} \frac{\sigma_T}{E}. \quad (1)$$

Согласно результатам проведенного исследования, изменения в формуле (1) касались только предела текучести — он уменьшался в обоих сплавах. Положение нейтрального слоя и толщина образцов были одинаковыми. Следовательно, снижение предела текучести должно приводить к уменьшению угла упругой отдачи. Такая тенденция наблюдалась для сплава АМГ2. Противоположное изменение упругой отдачи у сплава АМГ6 с увеличением размера зерна может быть связано с выделением дисперсных фаз, которые в сплавах системы Al—Mg отмечаются преимущественно по границам зерен. Это может способствовать росту остаточных напряжений, которые, как показано в исследовании [23], приводят к увеличению упругого пружинения. Как видно из рис. 1, в образцах сплава АМГ6 после отжига при $t = 250$ °С еще сохраняется частичная нагартовка, но размер зерна меньше, чем после отжига при $t = 350$ °С, упругое пружинение в сплаве АМГ6 при меньшем размере зерна выше. Это подтверждается также изменением модуля Юнга (E), который в сплаве АМГ6

сначала снижается, а затем повышается с ростом температуры отжига (см. таблицу), в то время как у сплава АМг2 происходит монотонное снижение величины E , что, согласно формуле (1), должно приводить к увеличению упругой отдачи, но противоречит полученным данным.

В результате испытаний на изгиб, выполненных для полунагартованного технического алюминия в исследовании [1], было установлено, что предел текучести при гибке изменяется по кривой с минимумом, который соответствует размеру зерна, равного толщине заготовки. То есть как укрупнение, так и измельчение зеренной структуры могут приводить к увеличению предела текучести при гибке, а соответственно, и росту величины упругой отдачи.

В работе [24] выявлено, что более высокие показатели упрочнения и чувствительности к деформации сплава АА5754 (аналога российского сплава АМг3 согласно ГОСТу 4794), которые можно получить за счет измельчения зерна, способствуют повышению штампуемости. Распределение дисперсных частиц оказывает незначительное влияние на первых этапах локализации деформации, а их влияние на однородность толщины плоских образцов становится существенным при появлении трещины. Вероятно, большее количество дисперсных фаз в сплаве АМг6 будет иметь большее влияние на штампуемость, в том числе и в гибочных операциях.

На рис. 4 показано изменение минимального радиуса гибки (r_{\min}) и числа текучести (n) сплавов АМг2 и АМг6 в зависимости от разности зеренности. Видно, что увеличение последней приводит к росту минимального радиуса гибки листовых образцов из сплава АМг2, но к снижению — в сплаве АМг6. Число текучести с повышением разности зеренности снижается у обоих сплавов, но в сплаве АМг6 заметно незначительное увеличение n и r_{\min} при разности зеренности $\sim 0,28$, которая появилась в результате отжига при $t = 250$ °С, т.е. при сохранении в структуре нерекристаллизованных зерен наряду с рекристаллизованными.

На рис. 5 представлены кривые изменения коэффициента упругого последствия ($k_{\text{пруж}}$) и коэффициента по Мартенсу (M) в зависимости от разности зеренности. С увеличением последней оба коэффициента в сплаве АМг6 повышаются незначительно, а в сплаве АМг2 коэффициент по Мартенсу возрастает в отличие от показателя упругой отдачи, который снижается. В сплаве АМг6 для

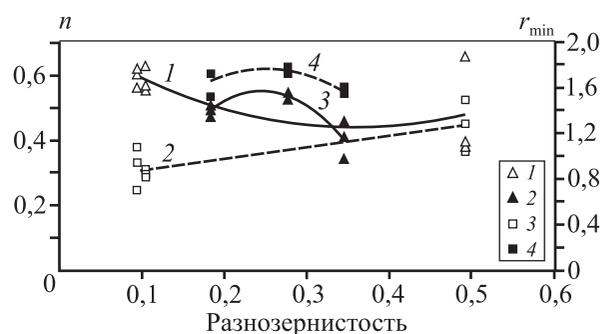


Рис. 4. Зависимости числа текучести (1, 3, сплошные линии) и минимального радиуса гибки (2, 4, штриховые) от разности зеренности в сплавах АМг2 (1, 3) и АМг6 (2, 4)

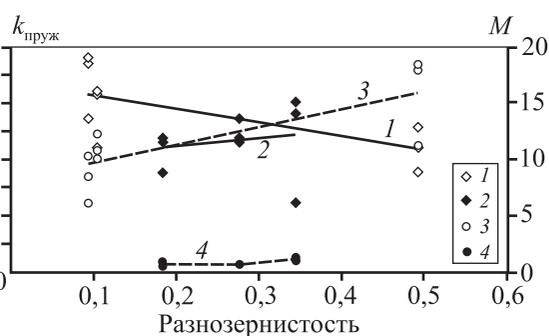


Рис. 5. Зависимости коэффициента упругой отдачи (1, 2, сплошные линии) и коэффициента по Мартенсу (3, 4, штриховые) от разности зеренности в сплавах АМг2 (1, 3) и АМг6 (2, 4)

разности зеренности, получившейся в результате отжига при относительно низкой температуре, наблюдаемые незначительные повышение показателя $k_{\text{пруж}}$ и уменьшение M свидетельствуют о пониженной штампуемости образцов в присутствии нерекристаллизованной структуры.

В исследовании влияния размера зерна на способность сплава А5052 (аналога российского сплава АМг2 по ГОСТу 4784) к формоизменению при листовой штамповке [24] показано, что истинные напряжения в сплаве при испытаниях на одноосное растяжение зависят, скорее, от сохранения нагартовки, чем от температуры нагрева или размера зерна. Так, в исходном нагартованном состоянии размер зерна составлял ~ 18 мкм, отжиг при $t = 500$ °С привел к его увеличению до 49 и 53 мкм при продолжительности 2 и 4 ч соответственно, а отжиг при $t = 600$ °С — к размерам 69 и 72 мкм при продолжительности 8 и 16 ч. При указанных режимах отжига также изменяется разность зеренности: если в исходном состоянии она составляла ~ 14 % от среднего размера зерна, то после отжига при $t = 500$ °С ее величина снижалась до 8—

9 %, а при $t = 600$ °С — возрастала до 12–16 %. При этом число текучести нагартованных образцов уменьшалось после отжига при $t = 500$ °С и размере зерна ~ 50 мкм и увеличивалось при $t = 600$ °С и $d_{cp} \sim 70$ мкм.

Из рассмотренных технологических свойств только повышение показателя по Мартенсу характеризует увеличение способности сплавов к деформируемости. Остальные характеристики (минимальный радиус гибки, число текучести, коэффициент упругого последействия) показывают наилучшую штампуемость при их минимальных значениях. Повышение коэффициента по Мартенсу, снижение минимального радиуса гибки и числа текучести в сплаве АМг6 с ростом размера зерен свидетельствуют о высокой пригодности сплава к операциям листовой штамповки. Но при этом будет наблюдаться сильное упругое последействие (или упругая отдача), что потребует увеличения угла изгиба при получении гнутых изделий, что является отрицательным показателем.

В сплаве АМг2 укрупнение зерен приводит к снижению числа текучести, уменьшению коэффициента упругого последействия и повышению коэффициента по Мартенсу. Но при этом наблюдается увеличение минимального радиуса гибки, однако его значения даже в крупнозернистой структуре оказываются меньше, чем у сплава АМг6.

В сплаве АМг6 при меньшем размере зерен отмечается довольно высокий показатель разнотекучести по сравнению с более крупнозернистой структурой сплава АМг2. Для сплава АМг2 его изменение влияет на все исследованные характеристики штампуемости, а для АМг6 — в основном на минимальный радиус гибки и число текучести (на упругой отдаче и показателе по Мартенсу изменение разнотекучести сказывается незначительно). Наблюдаемый большой разброс данных согласуется с результатами исследования [1].

Выводы

1. В результате холодной деформации сплавов АМг2 и АМг6 со степенью деформации 20 % и последующего отжига при температурах 250, 350 и 450 °С в течение 1 ч сплав АМг2 сохранил более крупное зерно по сравнению со сплавом АМг6.

2. Увеличение размера зерен приводит к повышению показателя по Мартенсу и снижению числа текучести обоих сплавов, что положительно влияет на их способность к вытяжным операциям

листовой штамповки. С ростом размера зерен в сплаве АМг6 минимальный радиус гибки уменьшается, а упругое последействие повышается, а в сплаве АМг2 — наоборот, минимальный радиус гибки увеличивается, а упругое последействие снижается.

3. Разнотекучесть в сплаве АМг2 обуславливает уменьшение числа текучести и показателя упругой отдачи, но увеличение показателя по Мартенсу и минимального радиуса гибки.

4. Установлено, что в сплаве АМг6 при неполном протекании рекристаллизации наблюдается снижение штампуемости.

5. Несмотря на изменение радиуса гибки в зависимости от размера зерна в обоих сплавах, сплав АМг6 имеет более высокие показатели минимального радиуса гибки, что показывает меньшую его пригодность к гибочным операциям.

Литература/References

1. Raulea L.V., Goijaerts A.M., Govaert L.E., Baaijens F.P.T. Size effect in the processing of thin metal sheet. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 115 (1). P. 44–48.
2. Janssen P.J.M., de Keijser Th.H., Geers M.G.D. An experimental assessment of grain size effects in the uniaxial straining of thin Al sheet with a few grains across the thickness. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 419. P. 238–248.
3. Gau J., Principe C., Wang J. An experimental study on size effects on flow stress and formability of aluminium and brass for microforming. *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 184. P. 42–46.
4. Vollertsen F., Biermann D., Hansen H.N., Jawahir I.S., Kuzman K. Size effects in manufacturing of metallic components. *CIRP Annu. Manuf. Technol.* 2009. Vol. 58 (2). P. 566–587.
5. Зиновьева О.С., Романова В.А. Численное исследование влияния размера зерна и условий нагружения на деформационные характеристики поликристаллического алюминиевого сплава. *Соврем. пробл. науки и образования.* 2013. No. 6. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=11299> (дата обращения: 21.03.2019).
Zinov'eva O.S., Romanova V.A. Numerical research of grain size and load condition effect on deformation characteristics of polycrystalline aluminum alloy. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya.* 2013. No. 6. URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=11299> (accessed: 21.03.2019) (In Russ).
6. Pereira M.P., Yan W., Rolfec B.F. Sliding distance, contact

- pressure and wear in sheet metal stamping. *Wear*. 2010. Vol. 268. P. 1275—1284.
7. Babu S.S.M., Berry S., Ward M., Krzyzanowski M. Numerical investigation of key stamping process parameters influencing tool life and wear. *Proc. Manuf.* 2018. Vol. 15. P. 427—435.
 8. Китаева Д.А., Коджаспиров Г.Е., Рудаев Я.И. О самоорганизации в процессах термомеханического деформирования. *Вестн. Тамбовского ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Физика*. 2016. Т. 21. Вып. 3. С. 1051—1054. Китаева Д.А., Коджаспиров Г.Е., Рудаев Я.И. On self-organization in process of thermomechanical deformation. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Ser. Estestvennyye i tekhnicheskie nauki. Fizika*. 2016. Vol. 21. Iss. 3. P. 1051—1054 (In Russ.).
 9. Китаева Д.А., Рудаев Я.И. О макрокинетики динамической сверхпластичности алюминиевых сплавов. *Матем. моделирование систем и процессов*. 2005. No. 13. С. 115—122. Китаева Д.А., Рудаев Я.И. On macrokinetics of dynamic superplasticity in aluminium alloys. *Matematicheskoe modelirovanie sistem i protsessov*. 2005. No. 13. P. 115—122 (In Russ.).
 10. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник. 4-е изд., испр. и доп. М.: Металлургия, 1986. Novikov I.I. Theory of heat treatment. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
 11. Ben Hmida R., Thibaud S., Gilbin A., Richard F. Influence of the initial grain size in single point incremental forming process for thin sheets metal and microparts: Experimental investigations. *Mat. Des.* 2013. Vol. 45. P. 155—165.
 12. Toros S., Ozturk F. Modeling uniaxial, temperature and strain rate dependent behavior of Al—Mg alloys. *Comput. Mat. Sci.* 2010. Vol. 49. No. 2. P. 333—339.
 13. Singh M., Choubey A.K., Sasikumar C. Formability analysis of aluminium alloy by erichsen cupping test method. *Mater. Today. Proc.* 2017. Vol. 4. Iss. 2. Pt. A. P. 805—810.
 14. Кишкина С.И., Фридляндер И.Н. Авиационные материалы. Т. 4. Алюминиевые и бериллиевые сплавы. Ч. I. Деформируемые алюминиевые сплавы и сплавы на основе бериллия. Кн. 1. Под ред. Р.Е. Шалина. Справочник в 9 т. 6-е изд., перераб. и доп. М.: ОНТИ, 1982. Kishkina S.I., Fridlyander I.N. Aviation materials. Vol. 4. Aluminum and beryllium alloys. Part 1. Work aluminium alloys and alloys based on beryllium. Book 1. Ed. R.E. Shalin. Moscow: ONTI, 1982 (In Russ.).
 15. Liu Y., Wang L., Zhu B., Zhang Y. Identification of two aluminium alloys and springback behaviours in cold bending. *Procedia Manuf.* 2018. Vol. 15. P. 701—708.
 16. Yuan W., Wan M., Wu X. Prediction of forming limit curves for 2021 aluminum alloy. *Proc. Eng.* 2017. Vol. 207. P. 544—549.
 17. Hua X., Wilkinson D.S., Jain M., Wu P., Mishra R.K. Fuel cap stamping simulation of AA5754 sheets using a microstructure based macro-micro multi-scale approach. *Comput. Mater. Sci.* 2015. Vol. 98. P. 354—365.
 18. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов (с атласом макро- и микроструктур). 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1970. Mal'tsev M.V. Metallography of commerce non-ferrous metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, 1970 (In Russ.).
 19. Рогельберг И.Л., Шпичинецкий Е.С. Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургиздат, 1950. Rogel'berg I.L., Shpichinetskiy E.S. Recrystallization diagram of metals and alloys. Moscow: Metallurgizdat, 1950 (In Russ.).
 20. Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. Лаборатория металлографии: Учеб. пос. 2-е изд., испр. и доп. М.: Металлургия, 1965. Panchenko E.V., Skakov U.A., Krimer B.I. Laboratory of metallography. Moscow: Metallurgiya, 1965 (In Russ.).
 21. Zhang J.X., Ma M., Liu W.C. Effect of initial grain size on the recrystallization and recrystallization texture of cold-rolled AA 5182 aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 233—243.
 22. Романовский В.П. Справочник по холодной штамповке. 5-е изд., доп. и перераб. Л.: Машиностроение, 1971. Romanovskii V.P. Handbook on cold stamping. Leningrad: Mashinostroenie, 1971 (In Russ.).
 23. Grèze R., Manach P.Y., Laurent H., Thuillier S., Menezes L.F. Influence of the temperature on residual stresses and springback effect in an aluminium alloy International. *J. Mech. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 1094—1100.
 24. Cheng T. Ch., Lee R. Sh. The influence of grain size and strain rate effects on formability of aluminium alloy sheet at high-speed forming. *J. Mater. Process. Technol.* 2018. Vol. 253. P. 134—159.

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА И МОРФОЛИНА

© 2019 г. **О.М. Канунникова, В.В. Аксенова, Б.Е. Пушкарев, В.И. Ладьянов**

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск

Статья поступила в редакцию 15.06.18 г., доработана 20.12.18 г., подписана в печать 24.12.18 г.

Исследовано влияние отечественных азотсодержащих ингибиторов коррозии типа ВНК-Л на закономерности коррозии цинкового покрытия на стали в нейтральных средах. Целью работы являлось изучение структуры поверхности корродирующего цинкового покрытия, а также влияния условий, моделирующих деградацию ингибиторов при реальной эксплуатации, на их защитные свойства. Для имитации деформационно-термических условий эксплуатации ингибиторов использовалась механоактивация в шаровой планетарной мельнице. Коррозия цинкового покрытия на стали проводилась в сульфатно-хлоридной среде, моделирующей атмосферную коррозию, и боратном буферном растворе. Концентрация ингибиторов в коррозионных средах составляла 0,2 мас.%. Морфология корродируемой поверхности цинкового покрытия изучена на растровом электронном микроскопе «Philips SEM-515» (при ускоряющем напряжении 10 кВ) с рентгеновским микрозондом. Исследования скорости коррозии цинкового покрытия на Ст 08 проведены методом косвенного измерения коррозионного сопротивления с помощью коррозиметра МОНИКОР-1. В качестве коррозионных сред использованы боратный буферный раствор ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, pH = 6,6) и раствор, имитирующий атмосферную коррозию ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH = 6,0). Скорость коррозии образцов в коррозионных средах без ингибиторов принята за 1. Время экспозиции каждого образца в коррозионных средах составляло 3 ч. Химический состав продуктов коррозии изучался методом зеркального отражения в ИК-диапазоне. ИК-спектры поверхности металлических пластин снимались на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в диапазоне длин волн 450–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} и накоплением 100 сканов. Для получения спектров отражения использовалась приставка зеркального отражения с углом падения 10°. Скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах в присутствии ингибиторов на основе бензотриазола и циклогексиламина практически не уменьшается по сравнению со скоростью коррозии в этих же средах без ингибиторов. При добавлении в коррозионную среду как исходных, так и механоактивированных ингибиторов на основе морфолина и бензотриазола скорость коррозии железа, по сравнению со скоростью коррозии в этих же средах без ингибиторов, снижается. В присутствии исходных и механоактивированных ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия цинкового покрытия в изученных коррозионных средах. При этом в условиях коррозии глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия.

Ключевые слова: ингибиторы, механоактивация, цинковое покрытие, коррозия, питтинг.

Канунникова О.М. – докт. физ.-мат. наук, доцент, вед. науч. сотр. Научного центра металлургической физики и материаловедения (НЦ МФиМ) Удмуртского федерального исследовательского центра (УдмФИЦ) УрО РАН (426034, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34). E-mail: olam313597@gmail.com.

Аксенова В.В. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. НЦ МФиМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: vava777@yandex.ru.

Пушкарев Б.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НЦ МФиМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: pbazhen@yandex.ru.

Ладьянов В.И. – докт. физ.-мат. наук, руководитель НЦ МФиМ, УдмФИЦ УрО РАН. E-mail: las@ftiudm.ru.

Для цитирования: Канунникова О.М., Аксенова В.В., Пушкарев Б.Е., Ладьянов В.И. Особенности коррозии цинкового покрытия в нейтральных средах в присутствии ингибиторов на основе бензотриазола, циклогексиламина и морфолина. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 3. С. 55–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-55-67.

Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I.

Peculiarities of zinc coating corrosion in neutral environments with inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine

The influence of domestic VNKh-L type nitrogen-containing corrosion inhibitors on the corrosion patterns of zinc coating on steel in a neutral environment was investigated. The paper aims to study the structure of the corroding zinc coating surface, as well as the influence of conditions simulating the degradation of inhibitors under actual application conditions on their protective properties. Mechanical activation in a ball planetary mill was used to simulate the thermal and deformation conditions of inhibitors. Zinc coating corrosion on steel was carried out in a sulfate-chloride environment simulating atmospheric corrosion and in borate buffer solution. The

concentration of inhibitors in corrosion environments was 0,2 wt.%. The corroded surface morphology of the zinc coating was studied using the Philips SEM-515 scanning electron microscope (at an accelerating voltage of 10 kV) with an X-ray micro probe. Studies of the zinc coating corrosion rate on St 08 were carried out by the indirect measurement of corrosion resistance using the MONIKOR-1 corrosion meter. Borate buffer solution ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, pH = 6,6) and the solution simulating atmospheric corrosion ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, pH = 6,0) were used as corrosive environments. The corrosion rate of samples in corrosive environments without inhibitors was taken as 1. Exposure time of each sample in corrosive environments was 3 h. The chemical composition of corrosion products was studied by mirror reflection in the IR range. The IR spectra of metal plate surfaces were recorded on the FSM-1202 IR Fourier spectrometer in a wavelength range of 450–4000 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} and an accumulation of 100 scans. A mirror reflection attachment with a 10° angle of incidence was used to obtain reflection spectra. The zinc coating corrosion rate in sulfate-chloride and borate environments in the presence of inhibitors based on benzotriazole and cyclohexylamine was virtually not reduced compared to the corrosion rate in the same environments without inhibitors. When both initial and mechanically activated inhibitors based on morpholine and benzotriazole are added to the corrosion environment, the iron corrosion rate decreases compared to the corrosion rate in the same environments without inhibitors. In the presence of initial and mechanically activated inhibitors of both groups, pitting corrosion of the zinc coating in the studied corrosion environments is observed. At the same time, the pitting depth under corrosion conditions is less than the zinc coating thickness.

Keywords: inhibitors, mechanical activation, zinc coating, corrosion, pitting.

Kanunnikova O.M. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), associate prof., leading researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Science (UdmFRC UB RAS) (426034, Russia, Izhevsk, T. Baramzina str., 34). E-mail: olam313597@gmail.com.

Aksenova V.V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), scientific researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: vava777@yandex.ru.

Pushkarev B.E. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: pbazhen@yandex.ru.

Ladyanov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), head of the Scientific Centre of metallurgical physics and materials science, UdmFRC UB RAS. E-mail: olam313597@gmail.com.

Citation: Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Pushkarev B.E., Ladyanov V.I. Peculiarities of zinc coating corrosion in neutral environments with inhibitors based on benzotriazole, cyclohexylamine and morpholine. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 55–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-55-67.

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепежных элементов, стальных листов, проволоки, изделий ширпотреба, работающих в различных климатических районах, а также в закрытых влажных помещениях. Кроме того, их используют для защиты от коррозии водопроводных труб и жидкостных резервуаров [1, 2]. Ни один из известных способов цинкования не является универсальным для всех условий эксплуатации. Все они в какой-то мере взаимно дополняют друг друга и позволяют решать разнообразные технические задачи, связанные с защитой изделий от коррозии и приданием их поверхности необходимых функциональных свойств. Вследствие амфотерности цинка его коррозионная стойкость наиболее сильно выражена в слабокислых и не сильно щелочных средах, при значениях водородного показателя в пределах 6–12. При более низких и более высоких значениях pH скорость коррозии резко возрастает [3]. Причем коррозионная стойкость цинковых покрытий зависит в основном от их толщины и примесей, а не от метода нанесения [4].

Для снижения скорости коррозии цинковых

покрытий широко используют ингибиторы разного состава [5, 6]. На их окончательный выбор в конкретных случаях влияют их технологические свойства в различных условиях, в том числе при деформационных воздействиях, сопровождающихся повышенными температурами. Не существует одного или нескольких ингибиторов, пригодных для всех условий эксплуатации.

Многие авторы [7, 8] в качестве одного из основных факторов, определяющих эффективность ингибирования растворения цинка, считают конкурентную адсорбцию ингибитора с пассивирующим кислородом, участвующим в образовании оксидно-гидроксидной пленки на поверхности цинка.

К эффективным ингибиторам коррозии металлов и сплавов разного состава относятся гетероциклические ингибиторы, имеющие в качестве ответственных за адсорбцию «якорных» атомов азот, кислород, серу и фосфор [9–13]. Так, для защиты ряда сталей и цветных металлов от атмосферной коррозии и коррозии в слабокислых средах хорошо зарекомендовали себя отечественные ингибиторы на основе бензотриазола — ингибиторы типа ВНХ-Л. Благодаря высокой летучести они ис-

пользуются для защиты от атмосферной коррозии, но также могут применяться в жидкой и паровой фазах для защиты трубопроводов и оборудования систем водоснабжения.

Актуальным является исследование влияния условий, моделирующих деградацию ингибиторов при реальной эксплуатации, на их защитные свойства. Для имитации жестких условий эксплуатации ингибиторов может быть использована механоактивация (МА) в шаровой планетарной мельнице, при которой образец одновременно подвергается термическим и деформационным воздействиям. Механоактивация органических соединений, кроме частичной деструкции молекул, может обуславливать изменение кристаллической структуры и изомерные превращения [14, 15]. Оба последних фактора ведут к изменению физико-химических и функциональных свойств механоактивированных веществ.

Так, в результате МА биологически активных веществ наблюдается изменение их биологической активности. Такой эффект наблюдался при изменении кристаллической структуры ряда лекарственных препаратов [16].

Известным примером различия свойств оптических изомеров являются сахароза и манноза: первое вещество сладкое, а второе — нет. Существенно различаются биологические свойства оптических изомеров лекарственных веществ [17].

Влияние таутомерных превращений на биологическую активность мы наблюдали на примере оротатов калия и магния [18].

Причинами наблюдаемых эффектов являются изменение стерической доступности функциональных групп и изменение электронного состояния атомов.

В молекулах исследуемых ингибиторов азот и кислород являются «якорными» атомами, т.е. атомами, ответственными за адсорбционные свойства и за формирование защитного ингибирующего слоя на металлической поверхности. Изменение зарядового состояния этих атомов приведет к изменению адсорбционных свойств молекул ингибиторов и, следовательно, ингибирующих свойств тоже.

Согласно «осколочной» модели [19–24], при взаимодействии с поверхностью металла межатомные связи молекулы ингибитора разрушаются и в формировании защитных слоев участвуют образовавшиеся «осколки» молекулы, имеющие меньшую площадь по сравнению с молекулами исходного ингибитора. Разрушаются наиболее сла-

бые межатомные связи, и это может происходить и в процессе МА. В результате защитные свойства механоактивированного ингибитора будут отличаться от свойств исходного ингибитора. Хотя заранее предсказать, в какую сторону (улучшения или ухудшения) эти свойства изменятся, нельзя.

Площадь молекулы является не единственным фактором, влияющим на эффективность ингибитора. Значительную роль могут играть зарядовое состояние якорных атомов, определяющих прочность связи молекулы с металлом, гидрофобность молекулы или ее осколка, а также состояние поверхности — неокисленный или окисленный металл.

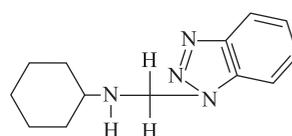
Ингибиторы типа ВНХ-Л используются для защиты железосодержащих сталей и сплавов. Эффективность их взаимодействия с цветными металлами мало исследована. Кроме того, в условиях эксплуатации защищаемые конструкции и сами ингибиторы могут подвергаться нагреву и деформационным воздействиям. Для того чтобы рекомендовать конкретный ингибитор для работы в жестких условиях, необходимо знать, каким образом эти условия на него действуют.

Объекты и методы исследования

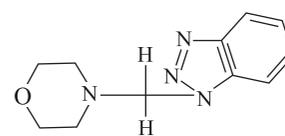
По составу исследуемые ингибиторы могут быть разделены на две группы: первая — на основе бензотриазола и циклогексиламина, вторая — на основе морфолина и бензотриазола:

Бензотриазол, циклогексиламин

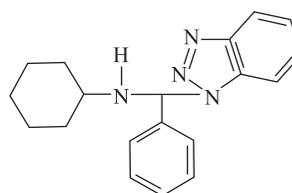
Морфолин, бензотриазол



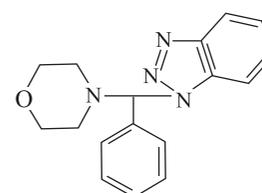
ВНХ-Л-405



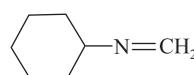
ВНХ-Л-406



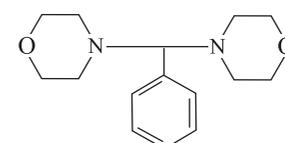
ВНХ-Л-407



ВНХ-Л-408



ВНХ-Л-111



ВНХ-Л-20

Механоактивация ингибиторов проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (ЗАО «НО-ВИЦ», г. Новосибирск). Скорость вращения барабанов мельницы составляла 600 об/мин.

Химический состав продуктов коррозии изучали методом зеркального отражения в ИК-диапазоне. ИК-спектры поверхности металлических пластин снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1202 («Инфраспек», г. Санкт-Петербург) в диапазоне длин волн $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и накоплением 100 сканов. Для получения спектров отражения использовалась приставка зеркального отражения с углом падения 10° . Измерение отражающей способности образцов проводилось относительно стандарта со 100 %-ной отражающей поверхностью (зеркала с золотым покрытием).

Исследования скорости коррозии цинкового покрытия на Ст 08 осуществляли при комнатной температуре методом косвенного измерения коррозионного сопротивления с помощью коррозиметра МОНИКОР-1 (ООО НПФ «Акрус-М», г. Уфа). В качестве коррозионных сред применяли боратный буферный раствор ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH} = 6,6$) и раствор, имитирующий атмосферную коррозию ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7,2$). Скорость коррозии образцов в коррозионных средах без ингибитора принята за 1. Время экспозиции каждого образца в коррозионных средах составляло 3 ч.

Толщина цинкового покрытия была порядка 200 мкм. По данным рентгеновского микроанализа, в составе внешнего слоя покрытий присутствовал кислород и отсутствовали примеси посторонних элементов. Содержание кислорода составляло

2,5 мас.%. Рентгеноэлектронный анализ (на спектрометре ЭС-2401 с MgK_α -излучением, г. Черноголовка) показал, что на внешней поверхности присутствует оксид ZnO .

Морфологию корродируемой поверхности цинкового покрытия изучали на растровом электронном микроскопе SEM-515 (Philips, Нидерланды) (при ускоряющем напряжении 10 кВ) с рентгеновским микрозондом, с помощью которого исследован элементный состав покрытия.

Результаты и их обсуждение

На поверхности цинковых покрытий после коррозии в обеих коррозионных средах наблюдалась питтинговая коррозия. Анализ спектров отражения показал, что на этой поверхности образуется слой оксидов, гидроксидов и карбонатов цинка, что приводит к ее пассивации.

На рис. 1–4 представлены ИК-спектры отражения оцинкованных стальных пластин после коррозии в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных (2 ч) ингибиторов.

Анализ спектров отражения показывает, что на поверхности цинкового покрытия образуется слой оксидо-гидроксидов и карбонатов. Для большей части образцов ингибиторов механообработка, обуславливающая разрушение предельных углеводов, приводит к появлению в ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих симметричным и асимметричным валентным колебаниям метильных и метиленовых групп в области $\nu = 2800\div 300\text{ см}^{-1}$. При этом положение пиков

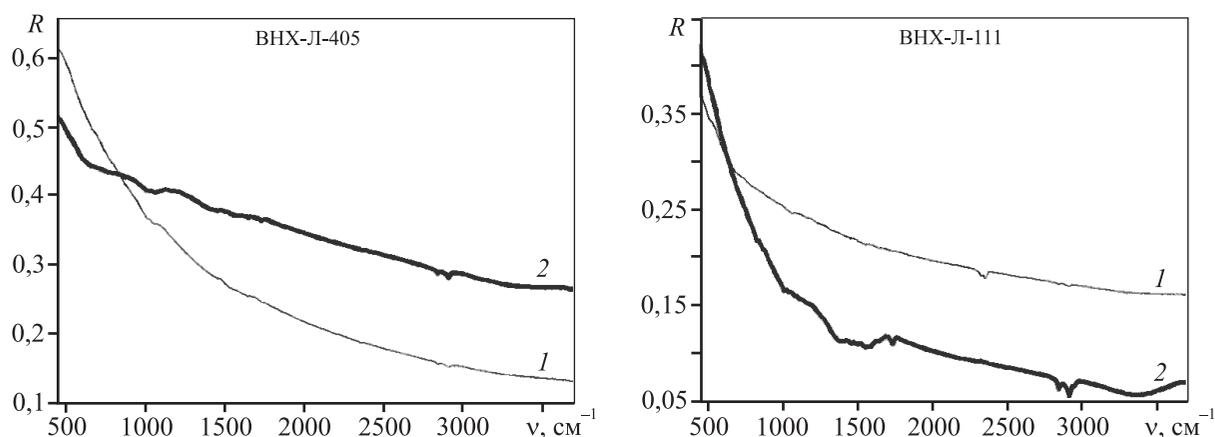


Рис. 1. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол

изменяется после МА, что свидетельствует о различном строении образующихся на поверхности металла Me-алканов. Кроме того, группа полос ($\nu = 2815 \div 2820 \text{ см}^{-1}$), появляющаяся на низкочастотной стороне основной полосы $\nu(\text{CH})$, может

быть связана со свободной электронной парой атома N в $\text{Ag}-\text{N}-\text{CH}_3$ [25]. Присутствие карбонатов обнаруживается по поглощению в области деформационных колебаний иона $[\text{CO}_3^{2-}]$: ~ 706 , ~ 855 , ~ 879 и $\sim 880 \text{ см}^{-1}$, а также $1200-1700 \text{ см}^{-1}$,

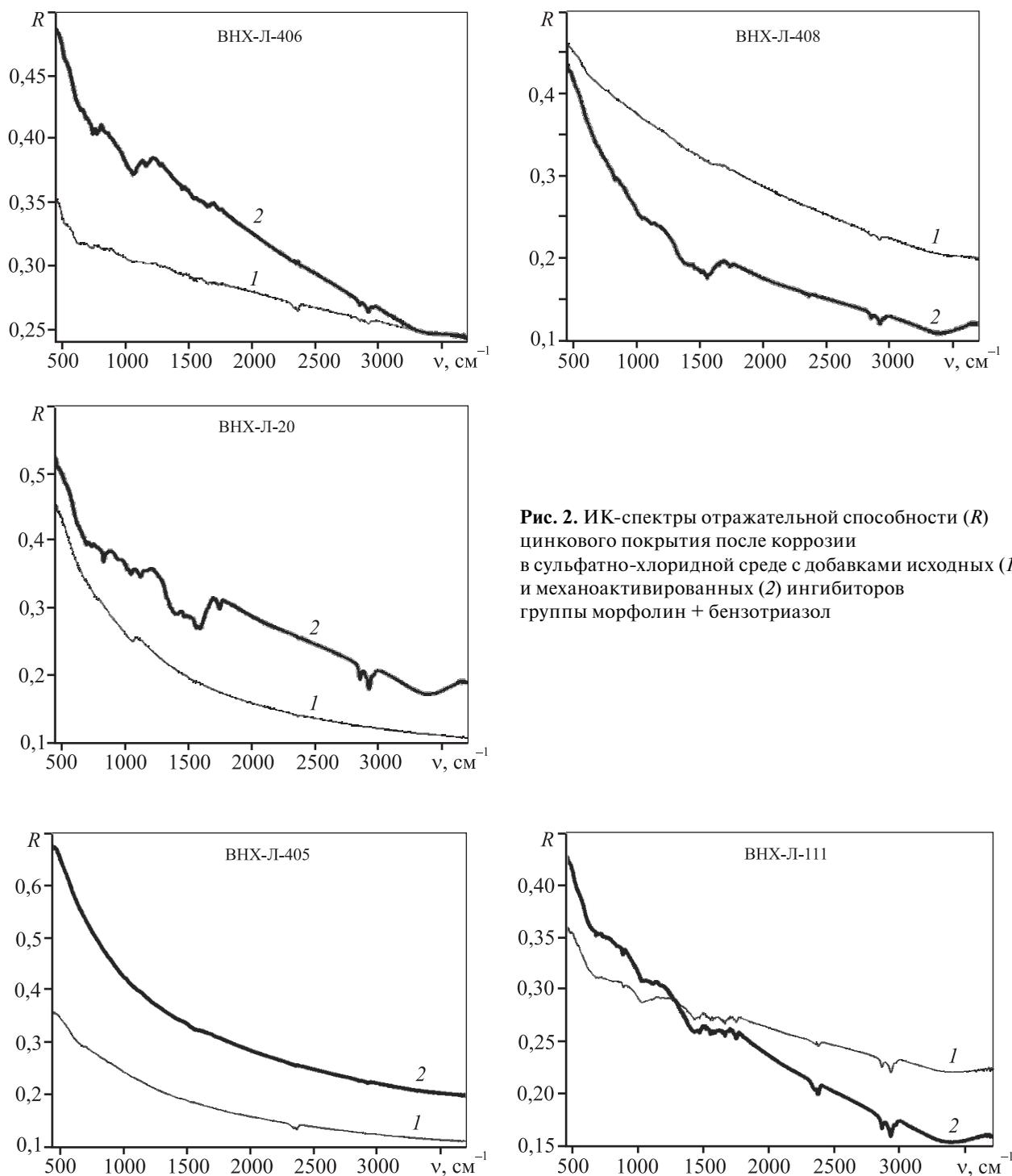


Рис. 2. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы морфолин + бензотриазол

Рис. 3. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в боратной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол

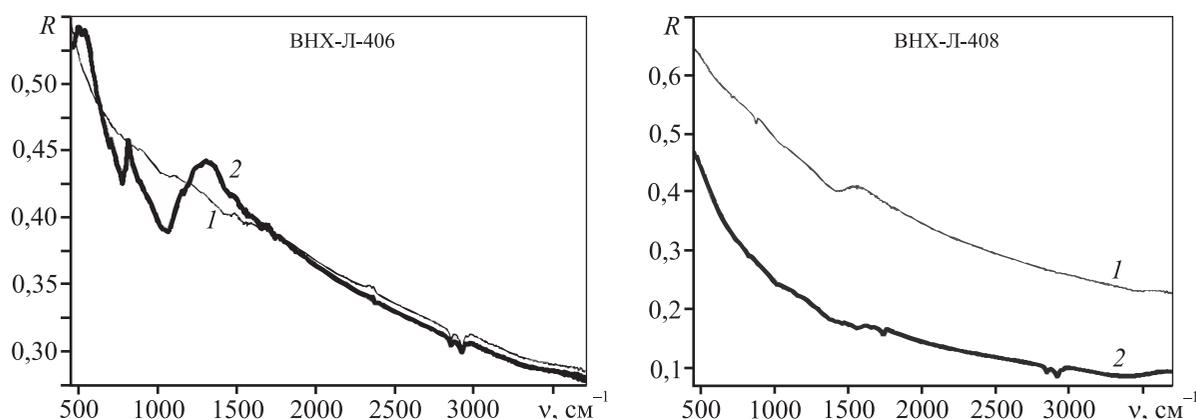


Рис. 4. ИК-спектры отражательной способности (R) цинкового покрытия после коррозии в боратной среде с добавками исходных (1) и механоактивированных (2) ингибиторов группы морфолин + бензотриазол

соответствующему симметричному и асимметричному валентным колебаниям [26, 27]. Широкая полоса в области «отпечатков пальцев» может быть приписана деформационным модам металл—ОН ($700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) [26]. Полоса $\nu = 3200\pm 3600\text{ см}^{-1}$ обусловлена симметричными и асимметричными валентными колебаниями молекул воды и гидроксигрупп. Аналогичные результаты для Zn—ОН были получены авторами [18, 28] при исследовании атмосферной коррозии сплавов Zn—Mg и Zn—Al—Mg, а также в работах [29, 30, 31] по ИК- и КР-спектроскопическому анализу коррозии на Zn. Кроме того, в ИК-спектрах цинкового покрытия после коррозии с добавлением механоактивированных ингибиторов появляется мода карбоксилата ($\sim 1739\text{ см}^{-1}$).

Рассматривая разные группы исследованных нами ингибиторов, в каждой из них можно выделить ингибиторы, механоактивация которых незначительно повлияла на адсорбцию на цинковом покрытии при коррозии. При коррозии с добавлением ВНХ-Л-405 (циклогексиламин + бензотриазол) в ИК-спектрах отражения цинкового покрытия нет значимых пиков (рис. 1, 3). Это наблюдается для цинковых покрытий, прородированных как в сульфатно-хлоридной, так и в боратной средах. Для группы морфолин + бензотриазол можно отметить ВНХ-Л-408. После добавления механоактивированного ингибитора в боратно-буферный раствор на спектре отражения цинковых покрытий заметны лишь пики валентных колебаний CH_3 и CH_2 и слабая широкая полоса в области колебаний гидроксигрупп и карбонат-иона (рис. 4). Однако в сульфатно-хлоридной среде (в присутствии ВНХ-Л-408 после МА) на

поверхности цинкового покрытия хорошо различимы адсорбированные (—OH - и (—CO_3)-группы (см. рис. 2).

Для остальных ингибиторов после МА характерно увеличение адсорбции на поверхности цинковых покрытий. Добавление механоактивированного ингибитора ВНХ-Л-111 (циклогексиламин + бензотриазол) приводит к появлению в ИК-спектре отражения цинкового покрытия (см. рис. 1, 3) пиков, соответствующих колебаниям Me-алканов, Me—ОН воды и карбонат-иона. Механоактивированные ингибиторы из группы морфолин + бензотриазол — ВНХ-Л-406 и ВНХ-Л-20 (см. рис. 2, 4) — оказались наиболее интересными. Помимо характеристического поглощения групп, которые обсуждались выше, в спектрах отражения цинкового покрытия после коррозии с добавлением ингибиторов обнаружены дополнительные пики. Это пики при $\nu = 775$ и 690 см^{-1} (ВНХ-Л-406), отражающие валентные (—O—N=O) и деформационные (O—N=O) колебания в $\text{RCH}_2\text{—O—N=O}$ (цис.) соответственно [25]; для ВНХ-Л-20 — пики при $\nu = 775$ и 832 см^{-1} , характеризующие валентные (—O—N=O) и деформационные (O—N=O) колебания в $\text{RCH}_2\text{—O—N=O}$ (транс.) [25]. Определяющее значение в структуре этих ингибиторов, по-видимому, имеет морфолиновое кольцо.

Зеркальное отражение под углом, близким к нормальному, позволяет проанализировать пленки толщиной порядка $10\text{--}20\text{ мкм}$. При этом интенсивность сигнала прямо пропорциональна толщине пленок [32]. После коррозии в растворе с добавлением ингибиторов интенсивность ИК-поглощения оксидо-гидроксидных веществ и карбонатов на цинковом покрытии незначительно отличается. Для

ингибиторов на основе морфолина и бензотриазола интенсивность выше, чем для ингибиторов на основе циклогексиламина и бензотриазола, а значит, и образованная пленка имеет бóльшую толщину.

На рис. 5—9 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной (рис. 5, 7, 9) и боратной (рис. 6, 8) средах после коррозии с исход-

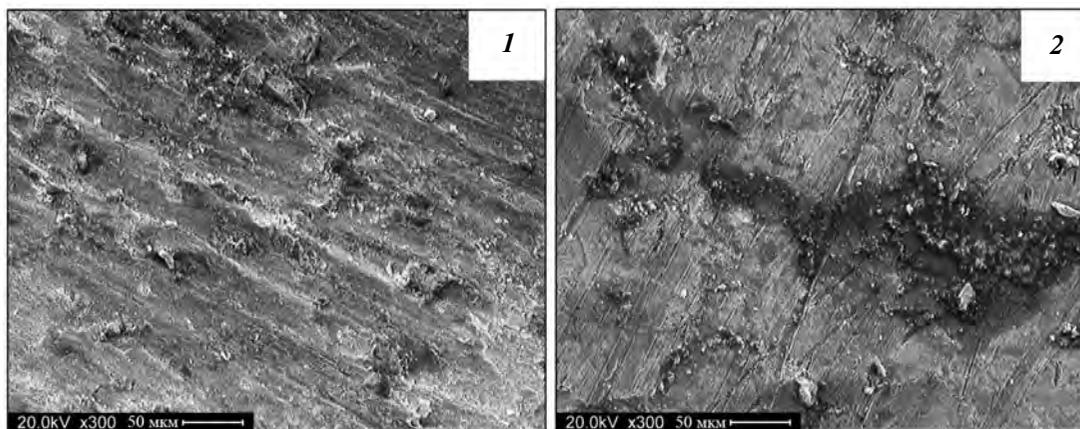


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВХЛ-405: исходного (1) и механоактивированного (2)

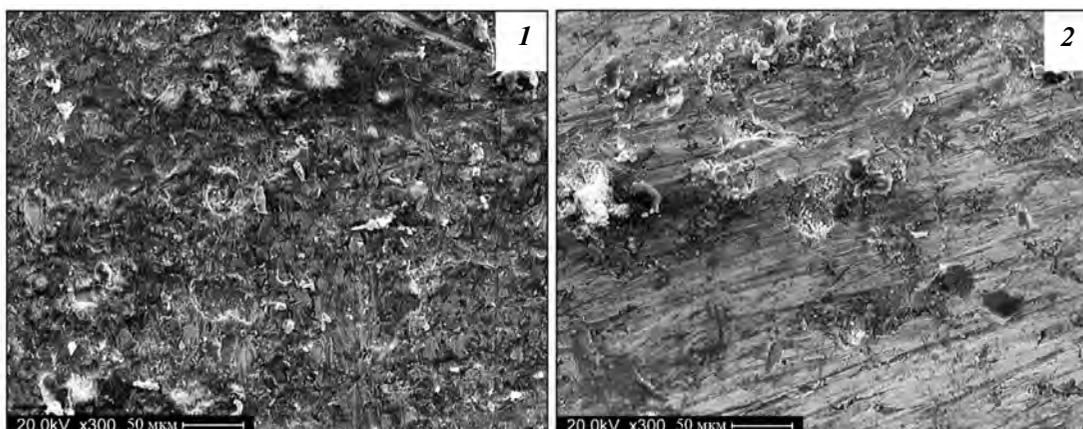


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в боратном растворе с добавлением ВХЛ-405: исходного (1) и механоактивированного (2)

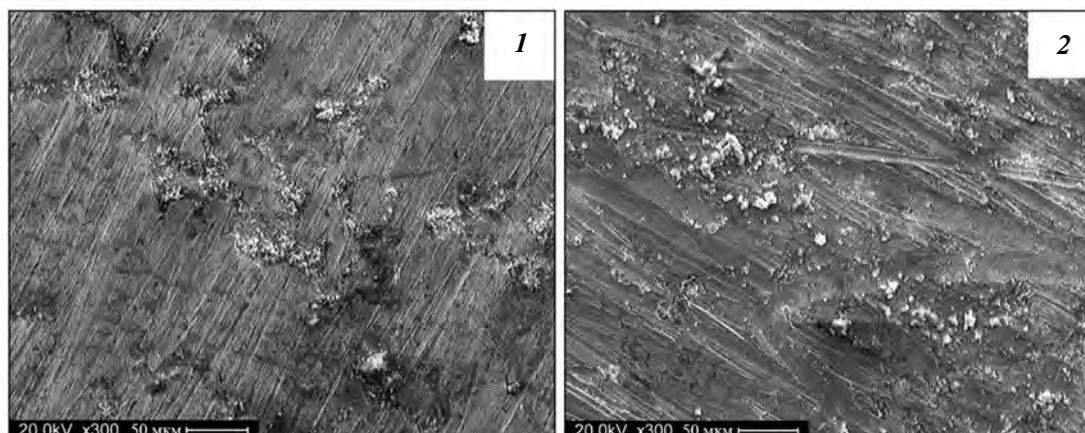


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВХЛ-408: исходного (1) и механоактивированного (2)

ными и механоактивированными ингибиторами. Для сравнения приведено изображение поверхности цинкового покрытия после коррозии в обеих средах без добавления ингибиторов (рис. 10).

Топография поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридной среде с добавлением ингибиторов первой группы (циклогексиламин + бензотриазол) отличается от коррозии с

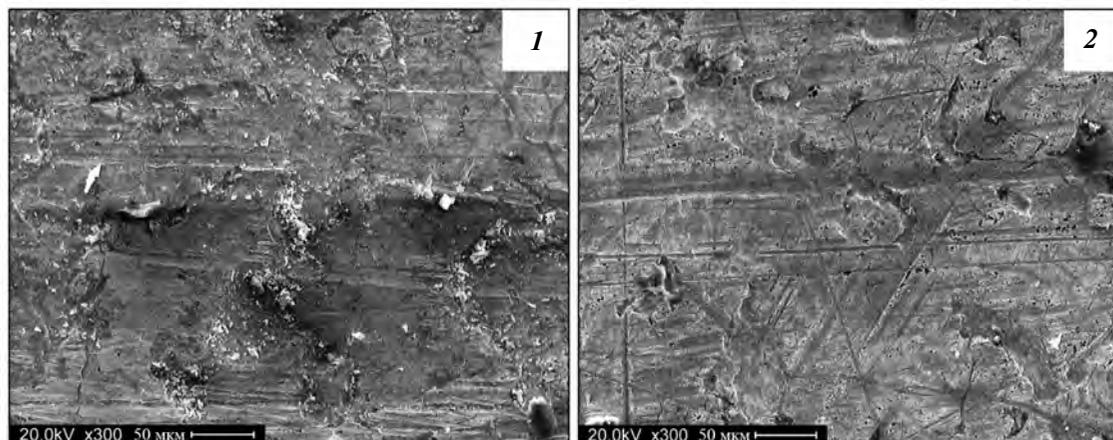


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в боратном растворе с добавлением ВХХ-Л-408: исходного (1) и механоактивированного (2)

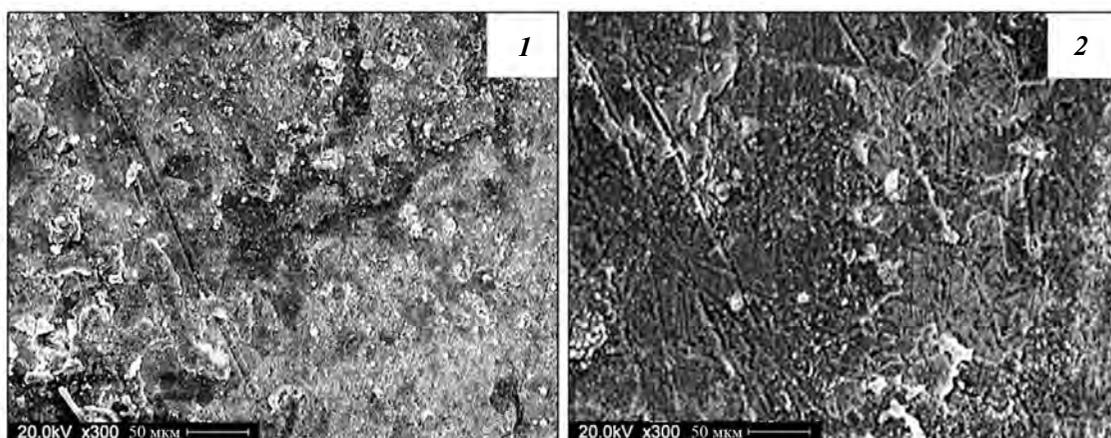


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии в сульфатно-хлоридном растворе с добавлением ВХХ-Л-20: исходного (1) и механоактивированного (2)

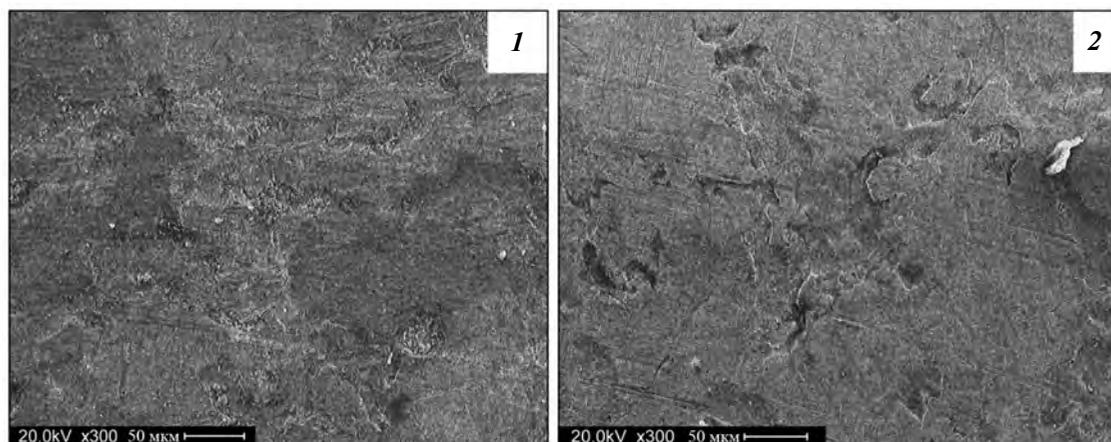


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения поверхности цинкового покрытия после коррозии без добавления ингибиторов в сульфатно-хлоридном (1) и боратном (2) растворах

использованием ингибиторов второй группы (морфолин + бензотриазол). В первом случае на поверхности появляются «чешуйчатые» отслоения (см. рис. 5) а во втором — «крупинчатые» (рис. 7, 9). При этом время экспозиции всех образцов в коррозионной среде было одинаковым и составляло 3 ч.

На поверхности цинковых покрытий после коррозии в обеих коррозионных средах с добавлением как исходных, так и механоактивированных ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия. Размеры питтингов составляют порядка 1–10 мкм. Глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия, о чем свидетельствуют результаты рентгеновского микроанализа. На поверхности покрытия после коррозии в коррозион-

ных средах без добавления ингибиторов питтинги единичные (см. рис. 10).

Однако явной зависимости относительной скорости коррозии от химического состояния не выявлено (табл. 1, 2). Скорость коррозии цинкового покрытия в табл. 1, 2 рассчитана относительно скорости коррозии в коррозионных средах без добавления ингибиторов [13, 14].

Анализ рентгеновских дифрактограмм ингибиторов (рис. 11) показал, что кристаллическая структура всех исследованных ингибиторов после МА (2 ч) не изменилась. Наблюдаются незначительное уменьшение интенсивности и уширение рефлексов, связанные с диспергированием и искажением кристаллической решетки [13, 14].

Таблица 1

Относительная скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола и циклогексиламина

Ингибитор		Коррозионная среда	Отн. скорость коррозии, мм/год
ВНХ-Л-111	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,8 \pm 0,2$
		Боратная	$1,3 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$1,2 \pm 0,1$
		Боратная	$0,9 \pm 0,2$
ВНХ-Л-405	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$2,1 \pm 0,1$
		Боратная	$1,1 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$1,1 \pm 0,2$
		Боратная	$0,9 \pm 0,2$

Таблица 2

Относительная скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола и морфолина

Ингибитор		Коррозионная среда	Отн. скорость коррозии, мм/год
ВНХ-Л-20	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,4 \pm 0,1$
		Боратная	$0,7 \pm 0,2$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,3 \pm 0,1$
		Боратная	$1,5 \pm 0,2$
ВНХ-Л-406	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,3 \pm 0,1$
		Боратная	$0,4 \pm 0,1$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,4 \pm 0,1$
		Боратная	$0,8 \pm 0,2$
ВНХ-Л-408	Исходный	Сульфатно-хлоридная	$0,9 \pm 0,2$
		Боратная	$2,5 \pm 0,3$
	МА	Сульфатно-хлоридная	$0,5 \pm 0,1$
		Боратная	$0,3 \pm 0,1$

На рис. 11, *а* представлены рентгенограммы образцов ВХ-Л-20 в исходном состоянии и после МА в течение 2 ч. Определено, что возможной структурной группой исходного порошка является P21/c (моноклинная). При МА наблюдаются снижение интенсивности линий и их смещение в область меньших углов 2θ . При этом происходит уменьшение всех параметров решетки при сохранении пространственной группы. При МА сокращаются области когерентного рассеяния (ОКР), которые коррелируют с размерами кристаллитов,

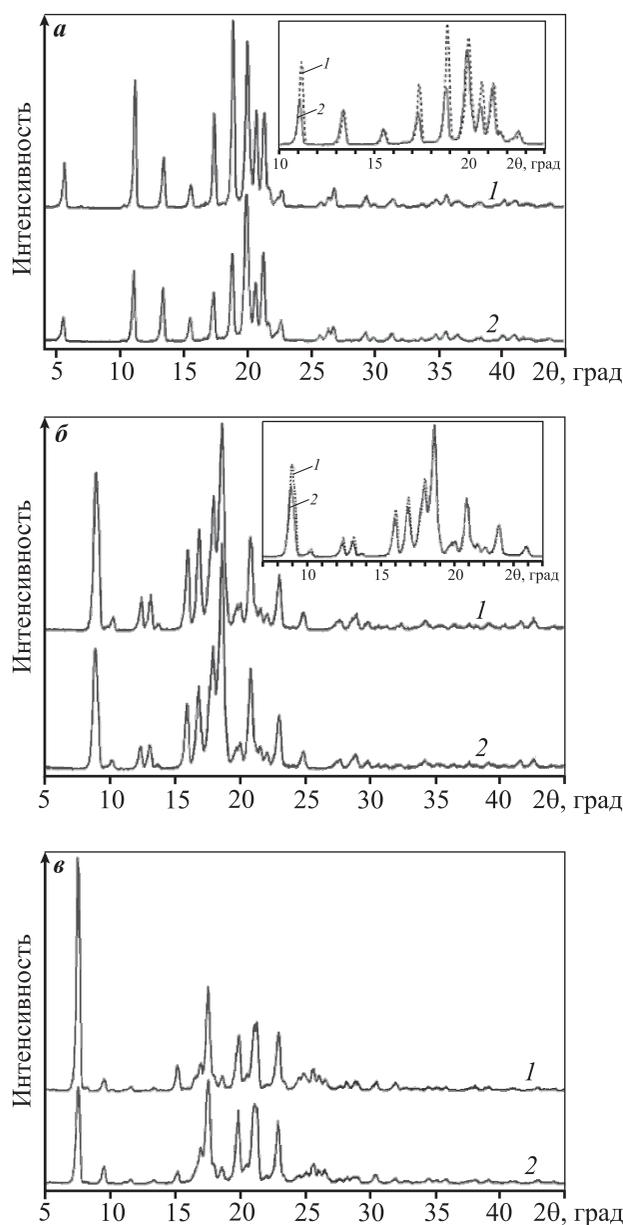


Рис. 11. Рентгенограммы образцов ВХ-Л-20 (*а*), ВХ-Л-111 (*б*) и ВХ-Л-405 (*в*)

1 – исходный образец, 2 – после МА в течение 2 ч

а уровень микронапряжений кристаллической решетки практически не изменяется.

На рис. 11, *б* приведены рентгенограммы образцов ВХ-Л-111 в исходном состоянии и после МА. Установлено, что возможной структурной группой является P21/c (моноклинная). При МА отмечаются снижение интенсивности и сдвиг пиков в малугловой области, в то время как в области углов 2θ больше 20° рентгенограммы практически идентичны как по положению пиков, так и по их интенсивности. Пространственная группа сохраняется, а все параметры решетки увеличиваются. Кроме того, размер кристаллитов не меняется, а уровень микронапряжений кристаллической решетки повышается.

На рис. 11, *в* представлены рентгенограммы образцов ВХ-Л-405 в исходном состоянии и после МА. Видны небольшие изменения в интенсивности некоторых линий, а в остальном рентгенограммы совпадают. При МА уменьшаются размеры кристаллитов, уровень микронапряжений увеличивается.

В рентгеноэлектронных N1s-спектрах исследованных ингибиторов снижается интенсивность компоненты от атомов третичного азота ($=N=$), при этом интенсивность компоненты от атомов азота в группе $NH-$ растет. Для ингибитора ВХ-Л-407 этот эффект наблюдается после МА продолжительностью более 10 ч. В водных растворах соотношение протонированной ($NH-$) и непротонированной ($=N-$) форм ингибиторов рассчитывается из величины рН.

Выявлено, что соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм (W) всех МА-ингибиторов, за исключением ВХ-Л-407, в коррозионных растворах уменьшается по сравнению с растворами исходных ингибиторов (табл. 3). Величина W для исходного и механоактивированного (2 ч) ВХ-Л-407 в растворах различается незначительно. В сульфатно-хлоридном растворе с механоактивированным (10 ч) ингибитором ВХ-Л-407 величина W снижается до $-5,28$, а в боратном растворе до $-5,10$, что свидетельствует о повышении степени деструкции ингибитора с ростом времени механоактивации.

Атом азота в исследованных ингибиторах является «якорным» атомом, ответственным за взаимодействие молекулы ингибитора с поверхностью металла.

Изменение химического состояния «якорного» атома приводит к изменению механизма формиро-

Таблица 3
Соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм ингибиторов в коррозионных растворах
 $(W = -\lg ([\text{протонированная форма}] / [\text{непротонированная форма}]))$

Ингибитор	Сulfатно-хлоридный раствор (pH = 7,2)	Боратно-буферный раствор (pH = 6,6)
ВНХ-Л-407	Исходный	-4,82
	МА (2 ч)	-4,64
	МА (10 ч)	-5,28
ВНХ-Л-405	Исходный	-4,53
	МА (2 ч)	-5,65
ВНХ-Л-111	Исходный	-4,65
	МА (2 ч)	-5,38
ВНХ-Л-406	Исходный	-5,03
	МА (2 ч)	-5,15
ВНХ-Л-408	Исходный	-4,68
	МА (2 ч)	-8,60
ВНХ-Л-20	Исходный	-5,19
	МА (2 ч)	-6,90

вания ингибирующего действия вещества. Механизм взаимодействия азотсодержащих ингибиторов типа ВНХ-Л в данной работе не исследовался, однако можно заключить, что именно протонирование атома азота при МА в шаровой планетарной мельнице является причиной изменения скорости коррозии цинкового покрытия и различия топографии корродировавшей поверхности в сульфатно-хлоридной и боратной средах с добавлением ингибиторов состава бензотриазол + морфолин и бензотриазол + циклогексиламин.

Заключение

Скорость коррозии цинкового покрытия в сульфатно-хлоридной и боратной средах в присутствии исходных и механоактивированных ингибиторов на основе бензотриазола практически не изменяется по сравнению со скоростью коррозии цинкового покрытия в этих же средах без ингибиторов.

При коррозии цинкового покрытия в присутствии ингибиторов состава циклогексиламин + бензотриазол и морфолин + бензотриазол на

поверхности прокорродировавшего цинкового покрытия адсорбируются гидроксид- и карбонат-ионы. Активность ингибиторов обеих групп усиливается после механоактивации (2 ч), что проявляется в увеличении интенсивности ИК-поглощения, соответствующей колебаниям ($-\text{OH}$) и ($-\text{CO}_3$)-групп. Толщина адсорбированных пленок несколько больше для группы ингибиторов морфолин + бензотриазол по сравнению с группой циклогексиламин + бензотриазол. Морфология цинкового покрытия, прокорродировавшего в присутствии ингибиторов группы циклогексиламин + бензотриазол, отличается от таковой при использовании ингибиторов группы морфолин + бензотриазол: в первом случае формируется чешуйчатая поверхность, а во втором — крупинчатая. Возможно, этот эффект отражает особенности механизма и кинетики взаимодействия ингибиторов разных групп с поверхностью цинкового покрытия.

В присутствии исходных и механоактивированных (2 ч) ингибиторов обеих групп наблюдается питтинговая коррозия цинкового покрытия в рассматриваемых коррозионных средах. При этом в условиях коррозии глубина питтингов меньше толщины цинкового покрытия.

Работа поддержана грантом РФФИ р_а №16-42-180814.

Литература/References

1. *Leygraf C., Graedel T.* Atmospheric corrosion. 2-nd ed. New Haven, USA: John Wiley and Sons. Inc., 2016.
2. *Sastri V.S., Ghali E., Elboujdaini M.* Practical solutions. Corrosion prevention and protection. England: John Wiley and Sons. Ltd., 2012. P. 461—551.
3. *Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M.S., Cole I.S.* Corrosion of zinc as a function of pH. *Corrosion*. 2012. Vol. 68. No. 1. P. 015009-1-015009-9.
4. *Desai M.N., Rana S.S., Gandhi M.H.* Corrosion inhibitors for zinc. *AntiCorros. Methods Mater.* 1973. Vol. 20. Iss. 12. P. 3—6. <http://doi.org/10.1108/eb006939>.
5. *Aramaki K.* Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5 M NaCl solution. *Corros. Sci.* 2001. Vol. 43. Iss. 10. P. 1985—2000.
6. *Wang K., Pickering H.W., Weil K.G.* Corrosion inhibition of zinc by benzotriazole with electrochemical quartz crystal microbalance. *J. Electrochem. Sci.* 2003. Vol. 150. No. 41. P. 176—180.
7. *Экимик В.В., Бережная А.Г., Святая М.К.* Ингибирование стадий растворения цинка некоторыми акридинами. *Защита металлов*. 2001. No. 6. С. 589—591.

- Akimik V.V., Berezhnaya G.A., Svyataya M.K.* Inhibition of stages of solution of the zinc some acridinae. *Zashchita metallov*. 2001. No. 6. P. 589—591 (In Russ.).
8. *Ličina S., Ostojić J., Gutić S., Cacan M.* Influence of chloride ions on various corrosion resistance of zinc coating. *Bull. Chem. Technol. Bosnia Herzeg.* 2015. No. 44. P. 33—38.
 9. *Mani N., Iyer Venkatakrishna S., Bahadur Lai.* Influence of anions on the inhibition of corrosion of zinc in acidic solutions by N-heterocyclics. *Bull. Electrochem.* 2003. Vol. 19. No. 21. P. 53—60.
 10. *Mani N., Iyer Venkatakrishna S., Bahadur Lai.* Pyridine and its derivatives as inhibitors for the corrosion of zinc in acidic solutions. *J. Electrochem. Soc. India.* 2003. Vol. 52. No. 1. P. 23—28.
 11. *Fattah A.A.A., Mabrouk E.M., Elgalil R.M.A., Ghoneim M.M.* N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for Zn in HCl acid solutions. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1991. Vol. 1. P. 48—53.
 12. *Wippermann K., Schaltze J.W., Kessel R., Penninger T.* The inhibition of zinc corrosion by bisaminotriazole and other triazole derivatives. *Corros. Sci.* 1991. Vol. 32. P. 205—223.
 13. *Muller B., Imblo G.* Heterocycles as corrosion inhibitors for zinc pigments in aqueous alkaline media. *Corros. Sci.* 1996. Vol. 38. P. 293—300.
 14. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* Механохимия в решении экологических задач: Аналитический обзор. *Сер. Экология*. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. Вып. 79.
Lomovskii O.I., Boldyrev V.V. Mechanochemistry in solving environmental problems: Analytical review. *Ser. Ecology*. Novosibirsk: GPNTB SB RAS, 2006. Iss. 79 (In Russ.).
 15. *Cleramunt R.M., Lopez C., Sanz D., Elguero J.* Mechano heterocyclic chemistry: grinding and ball milling. *Adv. Hetr. Chem.* 2014. Vol. 112. P. 117—143.
 16. *Шахтшнейдер Т.П.* Влияние механических воздействий на физико-химические свойства лекарственных веществ: Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2013.
Shakhtshneider T.P. The influence of mechanical treatment on the physico-chemical properties of medicinal substances: Dissertation of Dr. Sci. (Chem.). Novosibirsk: SSCM SB RAS, 2013 (In Russ.).
 17. *Алексеев В.В.* Оптическая изомерия и фармакологическая активность лекарственных препаратов. *Сорос. образ. журн.* 1998. No. 1. С. 49—55.
Alekseev V.V. Optical isomerism and pharmacological activity of medicinal preparations. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 1998. No. 1. P. 49-55 (In Russ.).
 18. *Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Karban O.V., Mughalin V.V., Senkovski B.V., Ladjanov V.I.* Mechanical activation effect on structure, physicochemical, and biological properties of potassium orotate/magnesium orotates. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 283. P. 012004.
 19. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986.
Reshetnikov S.M. Acid inhibitors of metals corrosion. Leningrad: Khimiya, 1986 (In Russ.).
 20. *Плетнев М.А., Решетников С.М., Тернавцева И.В., Шабанова И.Н., Понамарева И.Л., Добышева Л.В.* Особенности ингибирующего действия четвертичных солей аммония, фосфония и арсония при коррозии железа в серной кислоте. *Защита металлов*. 1990. Т. 26. No. 1. С. 144—147.
Pletnev M.A., Reshetnikov S.M., Ternavtseva I.V., Shabanova I.N., Ponomareva I.L., Dobysheva L.V. Features of inhibitory action of quaternary ammonium salts, phosphonium and arsonia during corrosion of iron in sulfuric acid. *Zashchita metallov*. 1990. Vol. 26. No. 1. P. 144—147 (In Russ.).
 21. *Решетников С.М., Плетнев М.А., Макарова Л.Л.* Особенности влияния четвертичных солей аммония на анодное растворение железа в соляной кислоте. В сб. *Тез. 9-го Всесоюз. симп. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах»*. Тарту: Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1991. С. 152—154.
Reshetnikov S.M., Pletnev M.A., Makarova L.L. Features of the influence of quaternary ammonium salts on the anodic dissolution of iron in hydrochloric acid. In: *Theses 9-th All-Union. simp. «Double layer and adsorption on solid electrodes»*. Tartu: Publ. house of Tartu State University, 1991. P. 152—154 (In Russ.).
 22. *Плетнев М.А., Ширококов И.Б., Бутолина О.В., Решетников С.М.* Влияние тетраалкиламмониевых солей на электропроводность кислых бромидных растворов. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 1137—1145.
Pletnev M.A., Shirobokov I.B., Butolina O.V., Reshetnikov S.M. Influence of tetralkylammonium salts on the electrical conductivity of acidic solutions. *Elektrokhimiya*. 1993. Vol. 29. P. 1137—1145 (In Russ.).
 23. *Ширококов И.Б., Корепанова Т.А., Плетнев М.А., Решетников С.М.* Влияние неорганических и органических катионов на электропроводность кислых бромидных растворов. *Защита металлов*. 1994. Т. 30. No. 6. С. 620—623.
Shirobokov I.B., Korepanova T.A., Pletnev M.A., Reshetnikov S.M. Influence of inorganic and organic cations on the conductivity of acidic bromidic solutions. *Zashchita metallov*. 1994. Vol. 30. No. 6. P. 620—623 (In Russ.).
 24. *Плетнев М.А., Ширококов И.Б., Овечкина О.Е., Решетни-*

- ков С.М. Влияние солей тетраалкиламмония на катодное выделение водорода в концентрированных кислых бромидных растворах. *Защита металлов*. 1995. Т. 31. No. 4. С. 351—355.
- Pletnev M.A., Shirobokov I.B., Ovechkina O.E., Reshetnikov S.M.* The effect of tetraalkylammonium on the cathode of hydrogen in concentrated acid solutions. *Zashchita metallov*. 1995. Vol. 31. No. 4. P. 351—355. (In Russ.).
25. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практ. рук-во. Пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн. Под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965.
- Nakanisi K.* Infrared absorption spectroscopy. Tokyo: Holden Day, 1962. Moscow: Mir, 1965 (In Russ.).
26. *Накамото К.* ИК-спектры и КР-спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991.
- Nakamoto K.* Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4-th ed. John Wiley and Sons. Inc., 1986.
27. *Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah.* Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: John Willey and Sons, 2003.
28. *Prosek T., Nazarov A., Thierry U., Serak J.* Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corros. Sci.* 2008. Vol. 50. P. 2216—2231.
29. *Persson D., Thierry D., LeBozec N., Prosek T.* In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn—Al—Mg coated steel. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 72. P. 54—63.
30. *Jayasree R.S., Pillai V.P. Mahadevan, Nayar V.U., Odnevall I., Keresztury G.* Raman and infrared analysis of corrosion products on zinc $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 474—478.
31. *Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B.* Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions. *Corros. Sci.* 2012. Vol. 65. P. 178—186.
32. *Hosseinpour S., Johnson M.* Vibrational spectroscopy in studies of atmospheric corrosion. *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 413. <http://doi:10.3390/ma10040413>.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВРЕМЕННЫХ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2019 г. А.Г. Ракоч, Н.А. Предеин, А.А. Гладкова, А.В. Колтыгин, В.В. Ворожцова

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

Статья поступила в редакцию 05.06.18 г., доработана 28.09.18 г., подписана в печать 04.10.18 г.

Разработан состав и определен режим термообработки получения интенсивно растворяющегося магниевого сплава для использования его в качестве шаровых пробок в условиях подготовки к работе нефтяных скважин, т.е. для герметизации различных участков скважин с последующим практически полным разрушением этих шаров в течение короткого времени (до 11 ч). Выявлено, что причиной высокой скорости растворения Mg-сплава, по составу близкого к высокопрочному МЛ6, является повышенное содержание в нем никеля (до 0,19 %). Соединения этого элемента располагаются по границам зерен, что приводит к интенсивной межкристаллитной коррозии сплава в среде, содержащей хлор-ионы. Показано, что эффективным способом управления скоростью растворения Mg-сплава является получение на его поверхности покрытий различной толщины методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО) в водном растворе, содержащем 110 г/л технического жидкого стекла. Этот способ позволил наносить покрытия толщиной от 10 до 41 мкм на экспериментальный магниевый сплав, содержащий повышенную концентрацию никеля (~0,19 %), за короткий период времени (от 10 до 20 мин) при небольшой заданной плотности переменного тока (4 А/дм²) – гальваностатический режим проведения процессов ПЭО. Коррозионные исследования проводили в 3 %-ном водном растворе KCl при температуре 93 ± 2 °С, а покрытия методом ПЭО на магниевом сплаве получали с помощью емкостной установки. Условия коррозионных испытаний материалов, используемых в качестве шаровых пробок в герметизирующих устройствах нефтяных скважин, являлись аналогичными тем, что приводятся в зарубежных исследованиях.

Ключевые слова: магниевые сплавы, плазменно-электролитическая обработка, герметизирующие устройства, нефтяные скважины, саморастворяющиеся шаровые пробки.

Ракоч А.Г. – докт. хим. наук, проф. кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Предеин Н.А. – аспирант той же кафедры. E-mail: predein.nik@mail.ru.

Гладкова А.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Колтыгин А.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС». E-mail: misistlp@mail.ru.

Ворожцова В.В. – аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: victory.vorozhtsova@gmail.com.

Для цитирования: Ракоч А.Г., Предеин Н.А., Гладкова А.А., Колтыгин А.В., Ворожцова В.В. Разработка состава магниевого сплава для создания временных герметизирующих устройств, используемых в нефтяной промышленности. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 68–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-68-76.

Rakoch A.G., Predein N.A., Gladkova A.A., Koltygin A.V., Vorozhtsova V.V.

Development of high-magnesium alloy composition to create a temporary seals used in oil industry

Alloy composition was developed and heat treatment conditions were selected to obtain an intensively dissolving magnesium alloy to be used as a ball plug under oil-well precommissioning conditions, i.e. to seal various well sections with further near-complete destruction of these plugs for a short time (up to 11 h). It was found that the reason of high dissolution rate of Mg alloy with a composition similar to high-strength ML6 is a higher nickel content (up to 0,19 %). The compounds of this element are located along the grain boundaries, and it leads to intense intercrystalline corrosion of the alloy in a medium containing chlorine ions. It is shown that an effective method for controlling the Mg alloy dissolution rate is to synthesize coatings on its surface with various thicknesses by plasma electrolytic treatment (PET) in aqueous solution containing 110 g/l of commercial water glass. This method allowed synthesizing coatings with a thickness from 10 to 41 μm on the experimental magnesium alloy with increased nickel concentrations (~ 0,19 %) in a short period of time (from 10 to 20 min) with low set AC current density (4 A/dm²) – galvanostatic mode of PET processes. Corrosion investigations were carried out in 3 % KCl aqueous solution at 93 ± 2 °С. PET coatings were obtained on the magnesium alloy using a capacitive unit. Corrosion tests conditions for materials used as ball plugs in oil well seals were similar to that cited in foreign researches.

Keywords: magnesium alloys, plasma electrolytic treatment, sealing devices, oil wells, self-dissolving ball plugs.

Rakoch A.G. — Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: rakoch@mail.ru.

Predein N.A. — postgraduate student of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: predein.nik@mail.ru.

Gladkova A.A. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Koltygin A.V. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of foundry technologies and materials art working, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.ru.

Vorozhtsova V.V. — postgraduate student of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals», NUST «MISIS». E-mail: victory.vorozhtsova@gmail.com.

Citation: Rakoch A.G., Predein N.A., Gladkova A.A., Koltygin A.V., Vorozhtsova V.V. Development of high-magnesium alloy composition to create a temporary seals used in oil industry. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 68–76 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-68-76.

Введение

На протяжении многих лет применяется различное, временно устанавливаемое скважинное оборудование. В нем используются герметизирующие устройства, помещаемые в уже пробуренную и обсаженную скважину путем спуска на кабеле или сброса в буровую трубу. Пробки герметизирующих устройств должны оставаться в скважине в течение заданного срока. Когда необходимо разгерметизировать скважину, устройства извлекают или разбуривают пробки — это трудоемкие и затратные операции [1].

В последнее время за рубежом применяются растворимые шары, размещаемые в герметизирующих устройствах [2]. Они должны выдерживать давление до 70 МПа. Чаще всего в качестве «растворимых» сплавов используют высокопрочные магниевое-алюминиево-цинковые сплавы, содержащие небольшие концентрации других элементов. Механизм растворения сплавов — электрохимический: магний или интерметаллиды, его содержащие, в частности Mg_2Al_3 , — аноды, а соединения, включающие элементы Ni, Cu, Fe, — катоды [3, 4]. Необходимая длительность работы герметизирующих устройств должна быть различной.

К сожалению, до настоящего времени в России отсутствует технология получения интенсивно растворяющегося магниевого сплава, который бы использовался в качестве шаровых пробок в условиях работы нефтяных скважин при герметизации различных их участков в течение короткого времени (от 0,5 до 7 ч) с последующим практически полным их разрушением (от 3 до 11 ч), а также не найден эффективный способ

управления скоростью растворения магниевых сплавов.

В связи с этим целью данной работы являлось определение состава и режима термообработки магниевого сплава, обладающего высокой скоростью растворения в условиях, близких (или более агрессивных) к функционированию герметизирующих устройств при подготовке к работе нефтяных скважин, и установление эффективного способа управления этой скоростью.

Методика проведения экспериментов

В работе оценивали скорость коррозии высокопрочных промышленных магниевых сплавов МЛ5, МЛ6 (ГОСТ 2856-79), а также специально приготовленного опытного магниевого сплава МЛН, представляющего собой сплав МЛ6 с добавлением никеля, в литом и термообработанном (ТО) состояниях. Отливка из сплава МЛН была приблизительно в форме шара ($d \approx 90$ мм). Шар проходил термообработку, а затем из него вырезали полуцилиндрические образцы. Термообработку сплавов проводили по режиму Т6 [5]: гомогенизация, закалка на воздухе и искусственное старение (табл. 1).

Коррозионные испытания проводили в 3 %-ном водном растворе KCl при температуре 93 ± 2 °C, используя термостат «Lauda Ecoline re 304» (Lauda Ecoline, Германия) в соответствии с рекомендациями [2].

Внешние условия при работе нефтяных скважин, как правило, менее агрессивны, чем реко-

Таблица 1
Режимы термической обработки изучаемых сплавов

Сплав	Температура гомогенизации, °С	Время, ч	Закалочная среда	Температура старения, °С	Время, ч
МЛ5 (ГОСТ 17535-77)	410–420	10	Воздух	185–195	10
МЛ6, МЛН	1-я ступень двухступенчатой обработки [5, 6]				
	360	3	–	–	–
	2-я ступень двухступенчатой обработки [5, 6]				
	410	5	Воздух	190	8

Таблица 2
Элементный состав магниевых сплавов

Сплав	Al	Mn	Zn	Fe	Cu	Ni	Si	Mg	Примечание
МЛ5	7,5–9,0	0,15–0,5	0,2–0,8	До 0,06	До 0,1	До 0,01	До 0,25	Основа	ГОСТ 2856-79
МЛ6	9,0–10,2	0,1 – 0,5	0,6–1,2	До 0,06	До 0,1	До 0,01	До 0,25	Основа	ГОСТ 2856-79
МЛН	10,210	0,469	1,090	0,060	0,092	0,194	0,181	Основа	По данным микро-рентгеноспектрального анализа

мендованные в [2]. Следовательно, длительность работы герметичного устройства будет больше, чем установленная в лабораторных условиях, что не является критичным. Критичным было бы более быстрое нарушение герметичности устройств в нефтяной скважине, чем показали данные лабораторных исследований, так как при гидравлических разломах следующих пластов для создания отверстий при поступлении нефти в скважину происходило бы ее загрязнение.

Элементный состав рассматриваемых сплавов представлен в табл. 2.

Размеры образцов магниевых сплавов были практически одинаковыми (площадь 12 см², высота 1 см). Соблюдение последнего было необходимо, так как при коррозии магниевых сплавов в средах, содержащих ионы хлора, не только происходит их равномерная коррозия, но и протекают ее локальные виды (в частности, интенсивные питтинговая, межкристаллитная), в значительной степени изменяющие истинную площадь образцов. В связи с этим оценку скорости коррозии и разрушения образцов Mg-сплавов, имеющих практически одинаковые размеры и форму, проводили по относительному изменению их массы за определенное время: $(\Delta m/m_n) \cdot 100\%$, где m_n — начальная масса образцов. Массу образцов до и после испытания определя-

ли при помощи аналитических весов AND HR-120 (AND, Япония).

Как правило, относительное уменьшение массы образцов из магниевых сплавов более 20 % обуславливает достаточное изменение их формы и/или геометрических размеров (такой пример приведен в следующем разделе), чтобы была нарушена целостность герметизирующего устройства. Для его надежного функционирования выбрано относительное изменение массы образцов, не превышающее 10 %.

Аналогичные испытания проводили и для образцов из магниевых сплавов с покрытиями на основе аморфного оксида кремния, полученными методом плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

Метод ПЭО не требует сложного оборудования, предварительной тщательной обработки поверхности изделий из магниевых сплавов и позволяет наносить покрытия с высокой скоростью при низких заданных плотностях переменного тока [7–19]. При этом покрытия различной толщины будут, вероятно, иметь различную открытую пористость, а следовательно, будут обладать различной антикоррозионной способностью. Для осуществления ПЭО использовалась емкостная установка, краткое описание которой дано в [20]. При проведении

ПЭО между электродами пропускали переменный ток с заданной плотностью (4 А/дм^2), обычно применяемой при получении покрытий на магниевых сплавах [8]. Ток был стабилизирован по его средневыпрямленному значению. Для получения покрытий процессы проводили в щелочном ($\text{pH} \approx 12,1$) водном растворе, содержащем 110 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, плотность $1,45 \text{ г/см}^3$). При его концентрациях более 100 г/л на поверхности вентиляльных металлов и сплавов на их основе формируются покрытия на основе аморфного диоксида кремния [21, 22]. Измерение pH электролита проводили при помощи прибора «pH 211» (HANNA Instruments, Германия). Толщину покрытий оценивали посредством толщинометра «Fischer Dual Scope FMP10» (Helmut Fischer, Германия), который предварительно калибровали с применением материала подложки и соответствующих эталонов. Выполняли не менее 15 замеров на различных участках покрытия, а затем определяли среднюю толщину и отклонения от нее.

Микроструктуру сплава МЛН в литом и термообработанном состояниях исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Zeiss EVO 40» (Carl Zeiss Group, Германия). Элементный состав границ зерен был получен с помощью дисперсионного рентгеновского анализа (EDX) с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Далее в табл. 3 и на рис. 1, 4 приводятся средние значения массы образцов и их относительные изменения после проведения не менее трех экспериментов для каждого сплава и сплава МЛН, прошедшего термическую обработку, с разной толщиной покрытия.

Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментально было установлено (табл. 3), что массы образцов из промышленных высокопрочных магниевых сплавов МЛ5 и МЛ6 при длительностях выдержки до 96 ч в 3 %-ном водном растворе KCl при температуре $93 \pm 2^\circ \text{C}$ незначительно увеличиваются, а площади их практически не изменяются. Следовательно, их можно рекомендовать для изготовления герметизирующих шаров, которые могут использоваться в нефтяных скважинах в течение длительного времени (не менее 96 ч). Однако эти сплавы нельзя применять, если

требуются быстрое (до 1 ч или нескольких часов) нарушение герметичности устройства и практически полное разрушение шаров за короткий промежуток времени.

Таблица 3
Массы образцов из высокопрочных промышленных магниевых сплавов (МЛ5, МЛ6) и их относительные изменения после различных длительностей выдержек в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ \text{C}$

Время, ч	МЛ6		МЛ5	
	$m, \text{ г}$	$(\Delta m/m_H) \cdot 100 \%$	$m, \text{ г}$	$(\Delta m/m_H) \cdot 100 \%$
0	21,83		21,53	
1	21,83	0,0	21,58	0,23
2	21,83	0,0	21,58	0,22
4	21,83	0,0	21,58	0,23
6	21,84	0,05	21,58	0,23
8	21,85	0,09	21,58	0,22
24	21,86	0,14	21,58	0,23
48	21,91	0,36	21,58	0,22
72	21,92	0,43	21,58	0,22
96	21,95	0,55	21,58	0,22

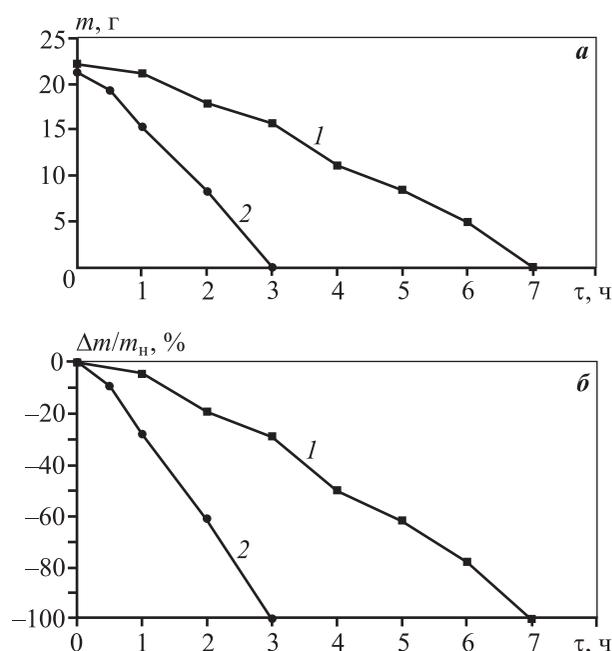


Рис. 1. Масса сплава МЛН (а) в литом состоянии (1) и после ТО (2) и относительное изменение массы после различных длительностей выдержек в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ \text{C}$ (б)

Вместе с тем скорость растворения магниевого сплава МЛН является очень высокой и увеличивается после его термообработки (рис. 1). Использование шаров из этого сплава, прошедшего термообработку, может позволить разгерметизироваться устройству через 30 мин, а полное их разрушение возможно за 3 ч.

Следует отметить, что скорость коррозии магния возрастает при наличии в нем Fe, Ni, Co, Cu [23]. Так, коррозионная стойкость сплава МЛ5пч (повышенной чистоты) в 3 %-ном растворе NaCl при концентрациях в сплаве 0,0006 % Ni и до 0,05 % Fe в 12 раз выше по сравнению со сплавом МЛ5, содержащим до 0,06 % Fe и 0,01 % Ni. Однако наличие марганца (см. табл. 1) в магниевом сплаве,

содержащем железо, даже повышает его стойкость, так как, легируя богатые железом включения, он повышает на них перенапряжения водорода [4, 23]. Вместе с тем авторы [24] предполагают, что марганец обволакивает частицы железа и они перестают выполнять функцию интенсивных локальных катодов.

Выделение никеля или интерметаллидов, его содержащих, по границам зерен может приводить к тому, что они становятся эффективными катодами. Части зерен, прилегающих к границам, или других соединений, расположенных по границам, — аноды; они будут интенсивно растворяться и приводить к последующему разрушению сплава [25]. Кроме того, по аналогии с коррозией

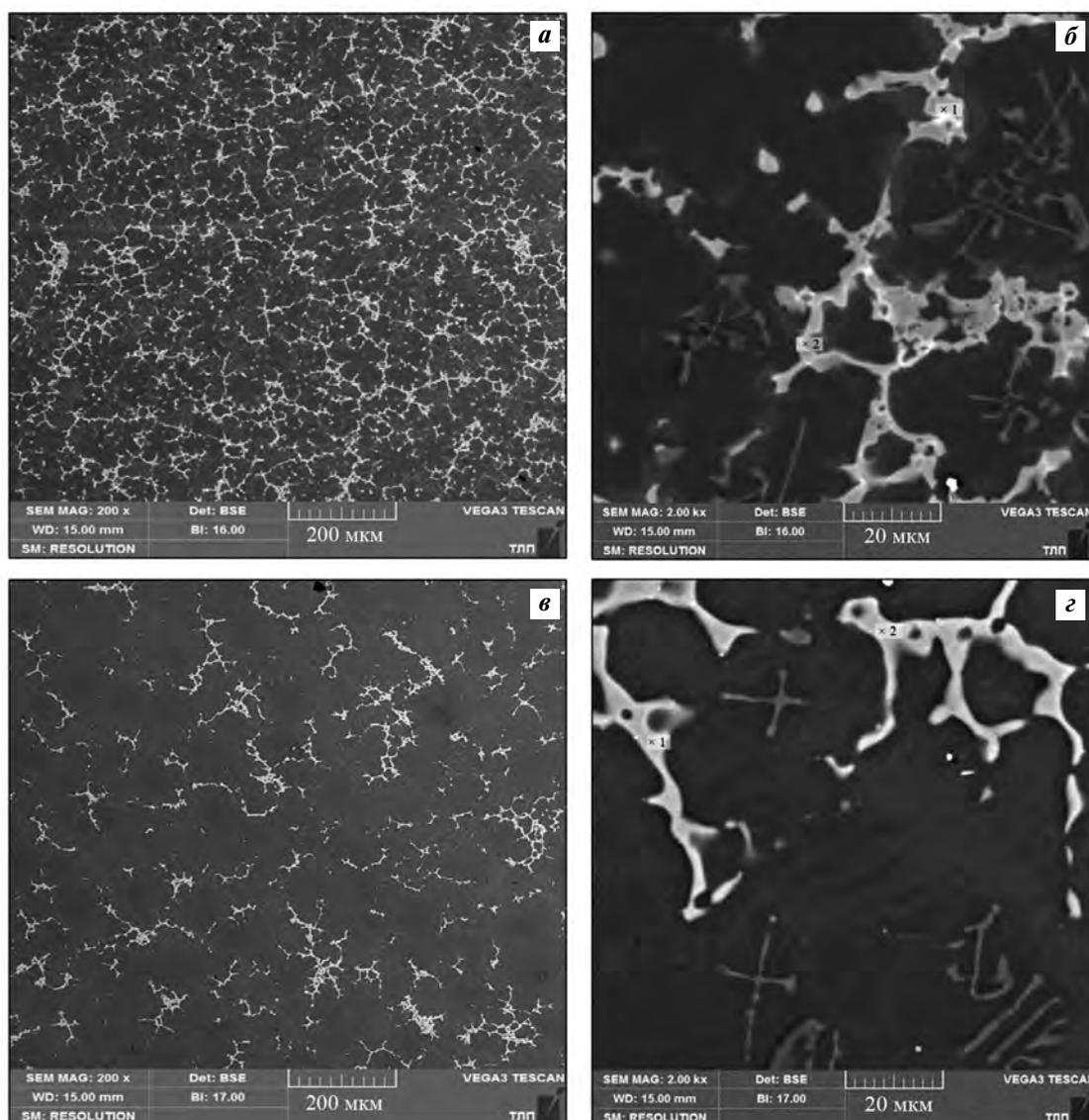


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) сплава МЛН до (а, б) и после (в, г) термообработки при разном увеличении

Таблица 4
Элементный состав границ зерен сплава МЛН до (1) и после (2) термообработки

Образец	Элементный состав, мас. %					
	Локальная точка на рис. 2	Mg	Al	Zn	Ni	Si
1	1	35,0	61,1	0,4	3,5	–
	2	37,8	55,6	0,3	6,0	0,3
2	1	36,0	54,2	3,0	6,6	0,2
	2	35,4	54,9	0,2	9,3	0,2

ей CuAl_2 [23], необходимо учитывать, что может происходить саморазрушение интерметаллидов, содержащих никель, под действием собственной их субмикроразнообразной гетерогенности (Ni — катод, другой элемент или элементы интерметаллидов — аноды).

Действительно, на присутствие никеля и, что более вероятно, интерметаллидов, его содержащих, расположенных в магниевом сплаве

по границам зерен (рис. 2), указывают данные, представленные в табл. 4. Наличие катодов вызывает интенсивное растворение анодов, расположенных как на границах зерен, так и на прилегающих к ним участках сплава; т.е. протекает не только общая, но и межкристаллитная коррозия. При этом скорость растворения и полного разрушения сплава МЛН в значительной степени возрастает с увеличением содержания никеля и интерметаллидов, его содержащих, на границах зерен и дендритов (см. рис. 2, табл. 4). Повышение содержания никеля на границах зерен происходит после термообработки (табл. 4). Если концентрация Ni в сплаве МЛН составляет $\sim 0,18\%$, то на границах зерен она достигает $6,6\text{--}9,3\%$ (табл. 2, 4).

На рис. 3 показан внешний вид образцов до и после испытаний в термостате при различных выдержках как в литом, так и в ТО состояниях.

После выдержки в течение 2 ч литых образцов из сплава МЛН в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$ относительное уменьшение их массы достигает 20 %, а образцы практически сохраняют геометрические разме-

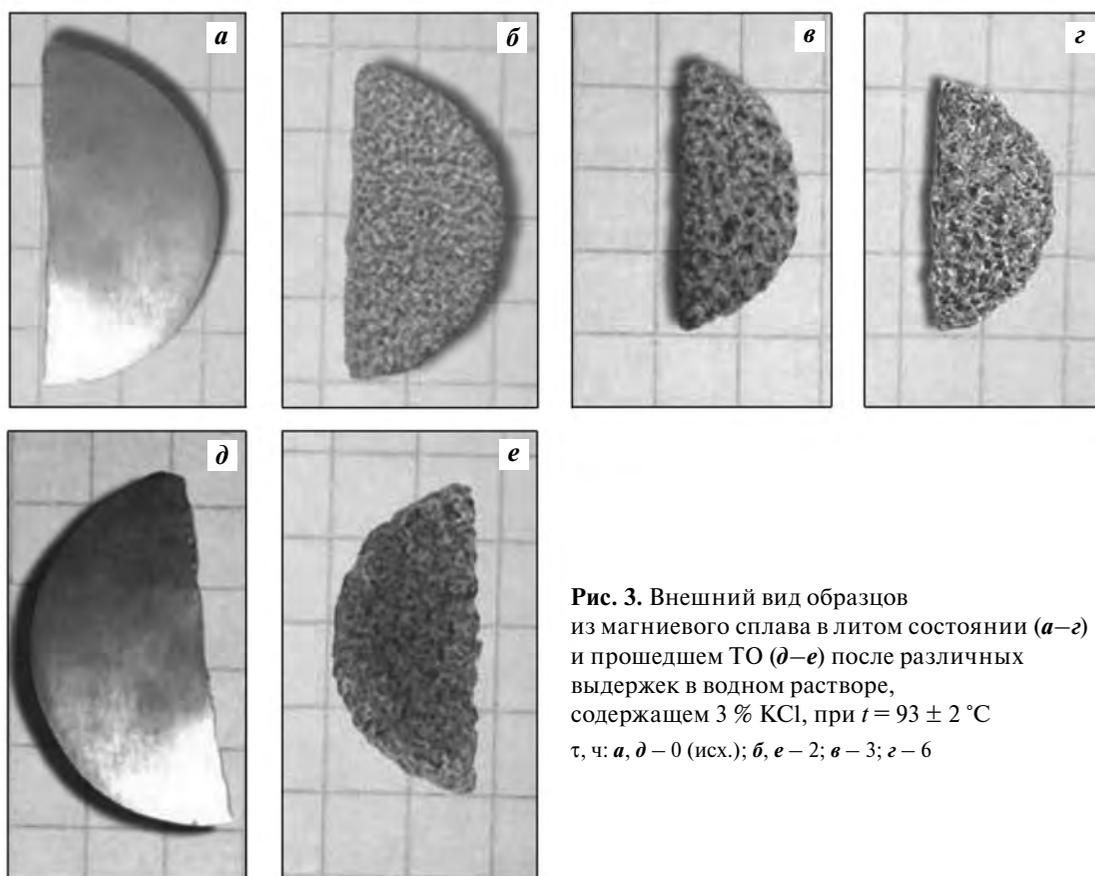


Рис. 3. Внешний вид образцов из магниевых сплавов в литом состоянии (а–с) и прошедшем ТО (д–е) после различных выдержек в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2^\circ\text{C}$ т, ч: а, д — 0 (исх.); б, е — 2; в — 3; з — 6

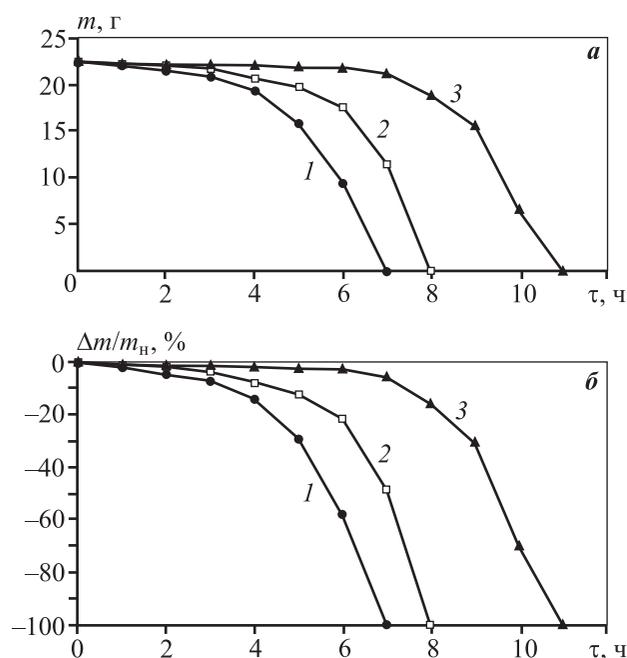


Рис. 4. Изменение массы образцов экспериментального сплава с покрытиями различной толщины (h) и ее относительное изменение при разном времени выдержки в водном растворе, с 3 % KCl при $t = 93 \pm 2$ °C
 h , мкм: $10,5 \pm 1,0$ (1); $19,5 \pm 1,5$ (2); $41,5 \pm 2,0$ (3)

ры. Следовательно, выбранное значение относительного уменьшения массы шаров (10 %, см. методику проведения экспериментов) позволит гарантировать надежность функционирования герметизирующих устройств.

Медь и никель, а скорее всего, интерметаллиды, их содержащие, выделяющиеся в теле зерна, не вызывают интенсивную коррозию и быстрое разрушение магниевых сплавов.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в герметизирующих устройствах в зависимости от длительности их гарантированного функционирования, вероятно, можно использовать следующие магниевые сплавы: МЛ5, МЛ6 — более 96 ч; МЛН (без ТО) — не более 1 ч; МЛН (с ТО) — не более 0,5 ч. Длительность полного растворения этих сплавов значительно больше: МЛ5, МЛ6 — намного больше 96 ч; МЛН (без ТО) — 7 ч; МЛН (с ТО) — 3 ч.

Следует отметить, что для изготовления шаров герметизирующих устройств, функционирующих относительно небольшое время (но более 1 ч), можно не использовать ряд новых разработанных магниевых сплавов. Для эффективного функци-

онирования герметизирующего устройства в течение заданного времени на шары из магниевого сплава МЛН, прошедшего термообработку, следует, очевидно, наносить покрытия, обладающие различной степенью его защиты.

Наиболее эффективно применять с этой целью метод плазменно-электролитической обработки данного магниевого сплава.

Действительно, аморфные покрытия на основе SiO_2 [21, 22], полученные способом ПЭО, в зависимости от их толщины, в различной степени увеличивают продолжительность работы магниевого сплава (до 10 % уменьшения его массы), как и время полного разрушения этого сплава (см. рис. 4). Следовательно, использование покрытий на шарах из магниевого сплава МЛН, подвергнутого термообработке, позволит продлить их работоспособность от 0,5 до 7 ч.

Таким образом применение шаров из сплава МЛН, прошедшего ТО, как с покрытиями, так и без них, обеспечит функционирование герметизирующих устройств в относительно небольшом заданном временном интервале.

Выводы

1. Разработан магниевый сплав с высокой скоростью его растворения и последующего разрушения в водном растворе, содержащем 3 г/л KCl, при температуре 93 ± 2 °C. Его состав такой же, как у сплава МЛ6, но содержание никеля в нем не менее чем в 13 раз больше рекомендуемого ГОСТом 2856-79.

2. Установлено, что повышенное содержание никеля в магниевом сплаве типа МЛ6, прошедшем ТО, приводит к его интенсивной межкристаллитной коррозии и быстрому (до 3 ч) разрушению в водном растворе, содержащем 3 % KCl, при $t = 93 \pm 2$ °C.

3. Показан наиболее рациональный путь управления скоростью растворения магниевого сплава. В его основе — получение покрытий различной толщины методом ПЭО.

4. Разработанная технология получения магниевого сплава с покрытиями разной толщины рекомендуется для изготовления растворяющихся с заданной скоростью шаров герметизирующих устройств, используемых при подготовке нефтяных скважин к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-76008).

Литература/References

1. *Aviles I., Dardis M., Jacob G.* Degradable alternative to risky mill-out operations in plug and perf. In: *SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition* (Woodlands, Texas, USA, 2015). P. 1–10. <https://doi.org/10.2118/173695-MS>.
2. *Fripp M., Walton Z.* Degradable metal for use in a fully dissolvable frac plug. In: *Offshore technology conference* (Houston, Texas, USA, 2016). P. 1–9. <https://doi.org/10.4043/27187-MS>.
3. *Chali E.* Corrosion resistance of aluminium and magnesium alloys: understanding, performance and testing. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. DOI:10.1002/9780470531778.
4. Энциклопедия современной техники. Строительство. URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-181-2/145.htm>. Encyclopedia of modern technology. Building. URL: <http://www.biblioteka.ru/spravochnik-181-2/145/htm> (In Russ.).
5. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2001. *Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A.* Materials science and thermal processing non-ferrous metals and alloys. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
6. *Курдюмов А.В., Пикунев М.В., Чурсин В.М., Бибииков Е.Л.* Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учеб. для вузов. М.: МИСиС, 1996. *Kurdyumov A.V., Pikunov M.V., Chursin V.M., Bibikov E.L.* Manufacture of castings from non-ferrous alloys. Moscow: MISIS, 1996 (In Russ.).
7. *Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А.* Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: Старая Басманная, 2012. *Rakoch A.G., Dub A.V., Gladkova A.A.* Anodizing of light alloys under different electrical modes. Plasma-electrolytic nanotechnology. Moscow: Staraya Basmanная, 2012 (In Russ.).
8. *Снежко Л.А., Руднев В.С.* Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника. ТУМА ГРУПП, 2014. *Snezhko L.A., Rudnev V.S.* Spark anodizing oxidation of magnesium. Moscow: Tekhnika. TUMA GRUPP, 2014 (In Russ.).
9. *El Mahallawy N.A., Shoeib M.A., Abouelenain M.H.* AZ91 Magnesium alloys: anodizing of using environmental friendly electrolytes. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2011. No. 1. P. 62–72. DOI:10.4236/jsemat.2011.12010.
10. *Yang Y., Wu H.* Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. P. 688–692. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60563-8](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60563-8).
11. *Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E.* Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 4692–4703. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.091>.
12. *Guo H., An M.* Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 500. P. 186–189. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.045>.
13. *Tang Y., Zhao X., Jiang K., Chen J., Zuo Y.* The Influence of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1789–1792. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.016>.
14. *Cai Q., Wang L., Wei B.* Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 3727–3733. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.039>.
15. *Wang Y.M., Wang F.H., Xu M.J., Zhao B., Guo L.X., Ouyang J.H.* Microstructure and corrosion behavior of coated AZ91 alloy by microarc oxidation for biomedical application. *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255. P. 9124–9131. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.116>.
16. *Ma Y., Nie X., Northwood D., Hu H.* Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on Mg alloy for corrosion protection. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 494. P. 296–301. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.156>.
17. *Zhang P., Nie X., Hua H., Liu Y.* TEM analysis and tribological properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on magnesium engine AJ62 alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. 1508–1514. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.015>.
18. *Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Leyland A., Matthews A.* Fatigue properties of Keronite coatings on a magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 182. P. 78–84. [http://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00877-6](http://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00877-6).

19. *Barbosa D.P., Knornschild G., Strunk H.P.* Electron microscopic studies of anodic oxide films on the AZ91HP alloy. *Mater. Res.* 2003. Vol. 6. P. 103–106. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392003000100018>.
20. *Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M.* The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 269. P. 138–144. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.026>.
21. *Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В.* Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов. *Коррозия: материалы, защита.* 2007. No. 1. С. 28–33.
Hohlov V.V., Rakoch A.G., Hla Mo, Zharinov P.M., Bautin V.A., Bardin I.V. Impact of sodium silicate to the ceramic oxide coating growth mechanism at micro-arc oxidation of aluminum alloys. *Korroziya: materialy, zashchita.* 2007. No. 1. P. 28–33 (In Russ.).
22. *Ракоч А.Г., Gladkova A.A., Дуб А.В.* Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2017.
Rakoch A.G., Gladkova A.A., Dub A.V. Plasma-electrolytic treatment of aluminum and titanium alloys. Moscow: MISIS, 2017 (In Russ.).
23. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие сплавы: Учеб. пос. для вузов. М.: Metallurgiya, 1993.
Tomashov N.D., Chernova G.P. Theory of corrosion and corrosion-resistant alloys: A manual for universities. Moscow: Metallurgiya, 1993 (In Russ.).
24. *Uhlig Herbert H., Revie R.* Winston. Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. 4th ed. John Wiley and Sons, Inc., Publ., 2008.
25. *Barchiche C.-E., Rocca E., Juers C., Hazan J., Steinmetz J.* Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochim. Acta.* 2007. Vol. 53. P. 417–425. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.030>.

ЛЕВАШОВУ ЕВГЕНИЮ АЛЕКСАНДРОВИЧУ – 60 ЛЕТ

4 июня 2019 г. исполнилось 60 лет Евгению Александровичу Левашову – докт. техн. наук, академику РАЕН, профессору, заведующему кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директору Научно-учебного центра СВС Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», главному редактору журналов «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», ответственному редактору журнала «Цветные металлы», члену редколлегий «International Journal of SHS», «Materials», «Ceramics in Modern Technologies».



Е.А. Левашов является известным в мире ученым в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, порошковой металлургии, материаловедения и технологии металлических и керамических материалов, инженерии поверхности и функциональных покрытий.

Под его руководством выполнено более 120 проектов, хоздоговоров, в том числе грантов РФФ, РФФИ, проектов федеральных целевых программ, международных проектов в кооперации с учеными из Японии, США, Германии, Франции, Италии, Бельгии, Великобритании, Южной Кореи, Сербии, Словении, Чехии, Польши, Болгарии, Дании, Израиля, Испании, Китая, Австрии.

Евгений Александрович является руководителем магистерской программы «Порошковые и аддитивные технологии синтеза функциональных материалов и покрытий», под его руководством защищены 23 диссертационные работы, в настоящее время он курирует 4 аспирантов.

Е.А. Левашов выполняет большой объем научно-организационной работы, являясь членом наблюдательного и ученого советов НИТУ «МИСиС», руководителем Национальной контактной точки «Инфраструктура» FP7 и «Horizon-2020», заместителем председателя объединенного диссертационного совета, председателем совета Д212.132.05 при МИСиС, членом диссертационного совета

Д-002.092.01 при Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (г. Черноголовка), членом научного совета по горению и взрыву при Президиуме РАН, членом различных международных комитетов, таких как: Функциональные градиентные материалы (Functionally Graded Materials); Европейский совместный комитет по плазме и инженерии поверхности (European Joint Committee for Plasma and Ion Surface Engineering – EJC/PISE); Международный комитет по СВС; Мировой конгресс по керамике (CIMTEC) и др.

За научные достижения Евгений Александрович удостоен наград и почетных званий: он является почетным доктором наук Горной академии Колорадо (США) (2007), почетным профессором Рийкокского университета (Япония) (2002), действительным членом Российской академии естественных наук (РАЕН) (2001), имеет почетный знак им. Татищева «За пользу Отечеству» (1999), почетный знак «На благо России» Роспатента (2007), медаль «50 лет МГО ВОИР» (2008), орден «За вклад в развитие общества» (РАЕН) (2009), удостоен звания «Почетный изобретатель города Москвы» (2013). На 10-й международной конференции ФППК-2018 «Фазовые превращения и прочность кристаллов» ему вручена почетная медаль им. акад. Г.В. Курдюмова «За выдающиеся заслуги в области физического металловедения».

Созданные с участием Е.А. Левашова инновационные разработки отмечены многочисленными международными медалями и дипломами, в их числе: золотая медаль Международного салона изобретений в Женеве за работу «Дисперсно-упрочненный алмазный инструмент» (12.04.2013); золотая медаль и Гран-при в номинации «Лучшее изобретение в сфере нанотехнологий» Международного салона промышленной собственности «Архимед-2010» за работу «Композиционные электродные материалы для получения дисперсно-упрочненных наночастицами покрытий»; золо-

тые медали Международного салона изобретений IENA-2009 (Нюрнберг) и Международного салона изобретений Женева-2010 за работу «Композиционные электродные материалы для получения дисперсно-упрочненных наночастицами покрытий»; золотая медаль 99-го Международного салона изобретений «Конкурс Лепин» (Париж, 2008) за работу «Биосовместимые многокомпонентные наноструктурные покрытия для медицины»; медаль Марии Склодовской-Кюри за работу «Биосовместимые многокомпонентные наноструктурные покрытия для медицины» (2008); золотая медаль и Гран-при в номинации «Лучший изобретатель Москвы» за работу «Способ получения биоактивного покрытия с антибактериальным эффектом» («Архимед 2015»); золотая медаль и диплом Международного салона промышленной собственности «Архимед 2018» за разработку «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминиды никеля»; золотая медаль Николе Тесле от Белградской ассоциации изобретателей и авторов технических улучшений (11.05.2018) за инновационную разработку

«Способ получения биоактивного покрытия с антибактериальным эффектом»; золотая медаль Международного салона изобретений IENA-2018 (Нюрнберг) и сертификат «За вклад в инновации» от общества изобретателей Португалии за разработку «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминиды никеля».

Е.А. Левашов является автором более 900 работ, включая 221 (WoS), 365 (Scopus), 496 (РИНЦ), 102 патента, 14 книг, 4 учебника; индекс Хирша (h) – 29 (РИНЦ), 25 (WOS), 26 (Scopus).

Высокий профессионализм, существенный вклад в развитие науки и инноваций, подготовку инженерных и научных кадров страны, международный авторитет, большая организаторская и международная деятельность Евгения Александровича снискали заслуженное уважение коллег и признание в научных кругах.

Редколлегия журнала от всей души поздравляет Евгения Александровича с юбилеем и желает ему крепкого здоровья, неиссякаемого оптимизма, большого человеческого счастья, новых творческих свершений.



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

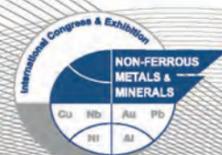
Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» — индекс 80752
Объединенный каталог
«Пресса России» — индекс 44337



**XI МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА
«ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ и МИНЕРАЛЫ»**
Красноярск, Россия

**16-20
СЕНТЯБРЯ
2019**

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

ВЫСТАВКА оборудования, материалов и технологий для горно-металлургической промышленности

XV Конференция «Золото Сибири»

Секция: Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов

XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов»

Секции: Технологии обогащения цветных, редких и благородных металлов
Металлургия цветных, редких и благородных металлов

XXV Конференция «Алюминий Сибири» / XXXVII Конференция ICSOBA

Секции: Бокситы
Производство глинозема
Получение алюминия
Углеродные материалы
Литье, обработка давлением и рециклинг
Аддитивные технологии
Металлургия кремния

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, СЕМИНАРЫ И КРУГЛЫЕ СТОЛЫ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЭКСКУРСИИ:

- Саяногорский алюминиевый завод
- Красноярский алюминиевый завод
- Ачинский глиноземный комбинат
- Красноярский завод цветных металлов

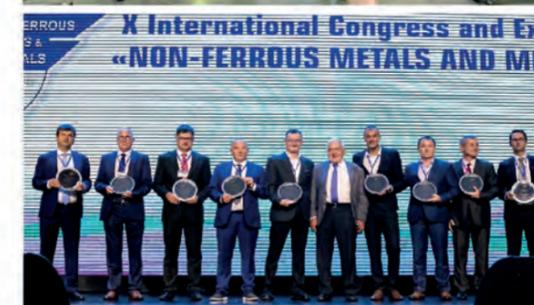
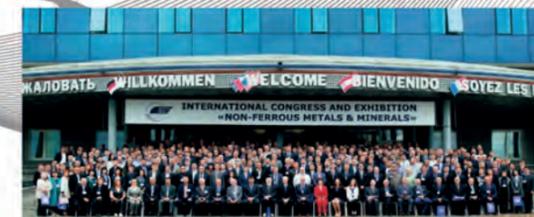
КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА:

- Обзорная экскурсия по г. Красноярску
- Посещение национального природного заповедника «Столбы»
- «Посвящение в сибиряки»

ОРГАНИЗАТОРЫ:



СПОНСОРЫ:



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Тел: +7 (391) 269-56-47, 269-56-53, 269-56-57
E-mail: nfmsib@nfmsib.ru, exhibition@mltd.ru
Web: www.nfmsib.ru

БУДЕМ РАДЫ ПРИВЕТСТВОВАТЬ ВАС СРЕДИ УЧАСТНИКОВ КОНГРЕССА И ВЫСТАВКИ!