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

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://cvmet.misis.ru

Ведущий редактор: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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 12.08.2021 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г. Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79229



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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2021 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 http://www.misis.ru

ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 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

Ананьев М.В. – локт. 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 Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург Мансуров З.А. – докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, 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 Салищев Г.А. – докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., СПГУ, Санкт-Петербург Страумал Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, проф., 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 Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва Abhilash - Dr., Ph.D., CSIR - National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India Louzquine D.V. - Prof., Dr., Tohoku University, Japan 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 Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey Zinigrad M. - Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

IZVESTIYA VUZOV SSN 0021-3438 (Print) ISN 2412-8783 (Online) **TSVETNAYA Vol. 27, Nº 4 2021 IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY**

Scientific and Technical Journal Founded in 1958 6 numbers per year

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, NUST «MISIS», Leninskii pr., 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «MISIS», Leninskii pr., 4, Moscow, 119991 Russia

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: http://cvmet.misis.ru

Leading editor: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudinova A.A.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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 12.08.2021

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997) Re-registration PI No. FS77-79229 (25.09.2020)



© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2021

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia Internet address: http://www.misis.ru

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr., 4g, Moscow, 119991 Russia Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119991 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 Ananyev M.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia Belov N.A. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Deev V.B. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Denisov V.M. – Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia Drobot D.V. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Grechnikov F.V. - Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia Gunderov D.V. - Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia Khina B.B. - Dr. Sci., The Physical-Techical 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, Ekaterinburg, Russia Mansurov Z.A. - Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan Naboichenko S.S. - Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, 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, Ekaterinburg, Russia Rudolph Martin - Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA Salishchev G.A. - Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia Shtansky D.V. - Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Sizyakov V.M. - Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia Stopic Srecko - Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany Straumal B.B. - Prof., 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, Ekaterinburg, Russia Verhaege M. - Prof., Dr., University of Gent, Belgium Vol'dman G.M. - Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia Xanthopoulou G. - Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece Yerokhin A.L. - Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey Zaikov Yu.P. - Prof., Dr. Sci. Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 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 Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е. Комбинированная гравитационно-флотационная технология обогащения техногенных россыпей золота

Металлургия цветных металлов

16 Останин Н.И., Рудой В.М., Дёмин И.П., Останина Т.Н., Никитин В.С. Статистический анализ распределения примесей при электрорафинировании меди

Металлургия редких и благородных металлов

24 Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов

Литейное производство

32 Деев В.Б., Ри Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Гончаров А.В. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si обработкой жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами

Металловедение и термическая обработка

- 42 Полякова К.А., Комаров В.С. Влияние температуры и времени отжига на температуры мартенситных превращений и механические свойства сплава Ti–50,7ат.%Ni с памятью формы
- 51 Долбачев А.П., Белов Н.А., Акопян Т.К. Экспериментальное изучение единичных треков, полученных из смеси порошков Ті и АІ при варьируемых параметрах процесса селективного лазерного плавления
- 59 Хина Б.Б., Покровский А.И., Shi-Hong Zhang, Yong Xu, Da-Yong Chen, Марышева А.А. Влияние скорости деформации на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава AA2B06-O системы Al-Cu-Mg
- 70 Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Кубатина Е.П., Николаев И.А.

Структура и свойства композитных TiN–Pb-покрытий, напыленных на сплав BT6 магнетронным распылением постоянного тока

Хроника

78 Памяти профессора Александра Сергеевича Медведева

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

4 Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Combined gravitation-flotation technology for technogenic gold placer concentration

Metallurgy of Nonferrous Metals

16 Ostanin N.I., Rudoy V.M., Demin I.P., Ostanina T.N., Nikitin V.S. Statistical analysis of the distribution of impurities during copper electrorefining

Metallurgy of Rare and Precious Metals

24 Targanov I.E., Troshkina I.D. Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-containing superalloys

Foundry

32 Deev V.B., Ri E.Kh., Prusov E.S., Ermakov M.A., Goncharov A.V. Modification of Al–Mg–Si casting aluminum alloys by liquid phase processing with nanosecond electromagnetic pulses

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- **42** Polyakova K.A., Komarov V.S. Effect of annealing temperature and time on martensitic transformation temperatures and mechanical properties of the Ti–50.7at.%Ni shape memory alloy
- 51 Dolbachev A.P., Belov N.A., Akopyan T.K. Experimental study of single tracks obtained from a mixture of Ti and Al powders with varying selective laser melting parameters
- 59 Khina B.B., Pokrovsky A.I., Shi-Hong Zhang, Yong Xu, Da-Yong Chen, Marysheva A.A. Effect of strain rate on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy AA2B06-O of the Al-Cu-Mg system
- 70 Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Lyakhovetskiy M.A., Pavlov Yu.S., Grushin I.A., Kubatina E.P., Nikolaev I.A.

Structure and properties of TiN–Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering

Chronicle

78 In memory of Professor Alexander Sergeevich Medvedev УДК: 622.765

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-4-15

КОМБИНИРОВАННАЯ ГРАВИТАЦИОННО-ФЛОТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ ЗОЛОТА

© 2021 г. С.И. Евдокимов, Т.Е. Герасименко

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ) (государственный технологический университет), г. Владикавказ, Россия

Статья поступила в редакцию 25.10.20 г., доработана 06.12.20 г., подписана в печать 16.12.20 г.

Аннотация: При извлечении золота из отходов промывки россыпей использован способ флотации, при котором для повышения содержания извлекаемого металла в операции основной флотации используют оборотный черновой концентрат. Причем флотацию выполняют смесью воздуха с горячим водяным паром. В условиях паровоздушной флотации в первый момент времени в результате конденсации пара давление в пузырьках падает и их размер уменьшается. При сжатии пузырька теплообмен между фазами ухудшается, и при минимальном размере пузырька массообмен прекращается, а температура и давление пара в пузырьке достигают своего максимума. С ростом размера пузырька перегретый пар становится насыщенным, и давление в пузырьке уменьшается, что ведет к возобновлению конденсации. Поверхность пузырька совершает затухающие колебания. При этом движение медленно развивающегося концентрационно-капиллярного потока Марангони к центру межфазной пленки не может компенсировать ее утончение встречным термокапиллярным потоком с большим потенциалом гидродинамической устойчивости от центра к периферии пленки. Полученные результаты флотации паровоздушной смесью могут быть интерпретированы в рамках этого механизма изменения устойчивости смачивающих пленок при фазовом переходе пар-жидкость. В работе проведены опытно-промышленные испытания гравитационной и гравитационно-флотационной технологий извлечения золота из его техногенной россыпи. Доказано, что основным эффектом от применения разработанной конфигурации схемы и режима флотации паровоздушной смесью является уменьшение выхода концентрата на ~25 % при сохранении достигнутого уровня извлечения и качества концентрата. При использовании комбинированной технологии добавленная стоимость товарной продукции обеспечивает повышение величины чистого дисконтированного дохода и индекса рентабельности инвестиций, а также снижение срока их окупаемости.

Ключевые слова: россыпь золота, гравитация, флотация, пузырьки пара, колебания стенок, механизм процесса, промышленные испытания, экономический результат.

Евдокимов С.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Обогащение полезных ископаемых» СКГМИ (362048, РСО-Алания, г. Владикавказ, пр-т Доватора, 43). E-mail: eva-ser@mail.ru.

Герасименко Т.Е. – канд. техн. наук, начальник отдела интеллектуальной собственности СКГМИ. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

Для цитирования: *Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.* Комбинированная гравитационно-флотационная технология обогащения техногенных россыпей золота. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 4. C. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-4-15.

Combined gravitation-flotation technology for technogenic gold placer concentration

S.I. Evdokimov, T.E. Gerasimenko

North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Received 25.10.2020, revised 06.12.2020, accepted for publication 16.12.2020

Abstract: Gold recovery from placer washing waste was carried out using a flotation method where circulating rough concentrate is used to increase the recovered metal content in the rougher flotation operation. Moreover, flotation is carried out with a mixture of air with hot steam. Pressure in bubbles drops and their sizes decrease as a result of vapor condensation at the first moment of time under conditions of vapor-air flotation. Heat exchange between the phases worsens when the bubble is compressed, and mass transfer stops at the minimum bubble size, while temperature and vapor pressure in the bubble reach their maximum. As the bubble grows in size, superheated steam becomes saturated and pressure in the bubble decreases resulting in resumed condensation. The bubble surface undergoes damped oscillations. When the bubble surface vibrates, the motion of a slowly developing concentration-capillary Marangoni flow to the center of the interphase film

cannot compensate for its thinning by the counter thermocapillary flow with a high hydrodynamic stability potential from the film center to its periphery. The vapor-air flotation results obtained can be interpreted in the context of this mechanism of wetting film stability changes during the vapor-liquid phase transition. Pilot tests of gravity and gravity-flotation technologies for gold extraction from a technogenic placer of gold have been carried out. It has been proved that the main effect of using the developed configuration of the scheme and the mode of flotation with a vapor-air mixture is a decrease in the concentrate yield by $\sim 25\%$ rel. while maintaining the achieved level of recovery and concentrate quality. When using the combined technology, the added value of marketable products provides an increase in the value of net discounted income and the return on investment index, and a decrease in their payback period.

Keywords: gold placer, gravity, flotation, steam bubbles, wall vibrations, process mechanism, industrial tests, economic result.

Evdokimov S.I. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of mineral processingof, North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University) (362048, Russia, Vladikavkaz, Dovatora pr., 43). E-mail: eva-ser@mail.ru.

Gerasimenko T.E. – Cand. Sci. (Eng.), Head of Intellectual property department, North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University). E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

For citation: *Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E.* Combined gravitation-flotation technology for technogenic gold placer concentration. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-4-15.

Введение

При транспорте потоком воды золото высвобождается из коренных пород и за счет большой гидравлической крупности отстает от основного потока аллювия, формируя россыпь. При окатывании крупных зерен в ней образуется мелкое (-0,25+0,1 мм) и тонкое (-0,1 мм) золото (МТЗ). В зависимости от глубины залегания россыпи продуктивные пласты содержат от 40 % МТЗ (месторождения больших глубин рек Нюкжа, Б. Ольдой, Иликан и Гайфон в Приамурье) до 95 % МТЗ (вблизи поверхности рек Джалинда, Нагима, Джелтулак-1, Ултучи и Некля).

Исходя из высокой плотности золота, сепарацию песков россыпей ведут с использованием шлюзовой технологии — обогащения в потоке воды на наклонной плоскости. Чешуйки и листочки золота толщиной 0,005 мм с линейными размерами 0.5×0.2 мм, имеющие большое гидродинамическое сопротивление и горизонтальную составляющую скорости, и минералы породы имеют близкие коэффициенты равнопадаемости. В скоростных (2—3 м/с) турбулентных потоках воды извлечение из песков россыпи золота такого «упорного морфотипа» [1] оказывается низким.

При доводке шлихов с повышенным содержанием МТЗ потери металла составляют ~10 % и более. Для повышения извлечения МТЗ обогащение осуществляют в условиях действия центробежной силы (концентраторы типа Knelson и Falcon [2—4], центробежные отсадочные машины Kelsey), шлюзы доукомплектовывают концентрационными столами со сложными профилем и режимом движения деки (Gemini), а также винтовыми шлюзами и сепараторами. Доводку шлихов с высоким содержанием МТЗ осуществляют в квазиутяжеленной ферромагнитной жидкости [5, 6] или методом пирометаллургии.

Однако количества золота, получаемого с применением этого высокотехнологичного оборудования из техногенных отходов с низкой извлекаемой ценностью, оказывается недостаточно для окупаемости капитальных затрат и эксплуатационных расходов в приемлемые для инвестора сроки.

В то же время в отходах россыпной золотодобычи сосредоточено 7—12 % прогнозных ресурсов и запасов золота РФ (4,0—4,5 тыс. т золота), ежегодная добыча золота из которых составляет ~10÷15 % от общего количества произведенного металла.

Таким образом, вовлечение в хозяйственный оборот отходов россыпной золотодобычи требует решения актуальной проблемы разработки технологии, обеспечивающей эффективное извлечение МТЗ с приемлемыми затратами.

Цель работы состояла в создании комбинированной гравитационно-флотационной технологии извлечения золота из россыпей и определении ее эффективности в условиях опытно-промышленной переработки техногенных отходов.

Материалы, технические и технологические разработки

Исследовательские испытания разработанной технологии выполнены на отходах освоения россыпного месторождения золота р. Харгу в Приамурье. Для оценки содержания золота в эфельном отвале был заложен шурф. Из материала, отобранного из шурфа через каждые 0,1 м, сформировано 10 проб, из которых с применением отсадки (МОД-0,2М1), концентрации на столе (30АКЦ-М2), магнитной сепарации в слабом и сильном полях (СЭМ 138Т) с магнитожидкостным гравиметрическим окончанием (сепаратор с градиентом магнитного поля $(1,2\div3,5)\cdot10^{12}$ А²/м³ в V-образной рабочей зоне из Nd—Fe—B-магнитов) выделяли тяжелые фракции.

Продукты разделения анализировали пробирным атомно-абсорбционным (эмиссионным) методом.

По данным проведенного опробования содержание золота в исходных эфелях составило 287,4 мг/м³.

С целью визуализации самородного золота, определения его гранулометрического состава и морфологических параметров из серых шлихов, выделенных при опробовании эфелей и в процессе их опытно-промышленной переработки, была составлена композитная проба. Ее подвергли концентрированию по схеме, включающей основную и перечистную операции, на концентрационных столах Holman-800 и Gemini GT60. Из легкой фракции столов золото доизвлекали с применением центробежного концентратора Falcon SB40. Полученный черный шлих подвергали магнитному фракционированию: 1,0-1,5 % материала выделялось из шлиха в слабом магнитном поле и еще 30-35 % — в сильном. Шлиховое золото выделяли расслоением немагнитной фракции в тяжелой жидкости (бромоформе) и выборкой под бинокулярным микроскопом. В табл. 1 приведено распределение золота по классам крупности.

В каждом классе крупности было отобрано от 114 до 200 зерен золота и по их массе рассчитана средняя масса одной золотины (табл. 1).

С использованием данных табл. 1 определено содержание золота в исходных эфелях:

Масса пробы исходных эфелей, кг93,1
Выход продуктивного
класса крупности –2 мм, %20,1
Извлечение золотин (знаков золота)
из продуктивного класса крупности,
всего, шт148
Суммарная масса извлеченных золотин, мг53,9
Объемная масса исходных эфелей, т/м ³ 2,47
Расчетное содержание золота
в исходных эфелях:
мг/т130,4
мг/м ³

Таким образом, расчетное содержание золота в исходных эфелях составило 322,0 мг/м³.

В тяжелой фракции концентрационного стола Gemini GT60 примерно 90 % золота находится в свободной форме, остальное — в сростках с сульфидами (пирит, галенит) и минералами породы.

Мелкие зерна золота имеют кристаллическую, интерстициальную и чешуйчатую формы, а крупные представлены тонкими листочками и раскатанными пластинками ярко-желтого цвета с вишнево-синими разводами по рваным краям. Поверхность золотин преимущественно шероховатая, реже — шагреневая и со слабо выраженной рельефной поверхностью. Плотные образования из гидроксидов железа на поверхности зерен и глинистые — в углублениях рельефа поверхности, характерные для золота в лежалых отходах россыпной золотодобычи, отсутствуют.

Таблица 1. Гранулометрический состав золота в эфелях и расчетная масса зерен золота

Table 1. Grain-size distribution of gold in the fine-grained part of beneficiation tailings and calculated gold grain mass

Класс крупности, мкм	Число зерен, шт.	Распределение, %	Число зерен в навеске, шт.	Масса навески, мг	Расчетная масса зерна, мг
-500+200	53	35,8	114	1062,748	9,322
-200+100	38	25,8	122	37,877	0,310
-100+74	33	22,3	143	10,057	0,077
-74+40	14	9,4	177	0,778	0,004
-40+0	10	6,7	200	0,470	>0,002
Bcero:	148	100,0			

Отходы такого качества могут быть перспективным сырьем для извлечения золота флотацией [7]. Для их освоения в ООО «ГЕОС» (г. Владикавказ) совместно с ГГП «Амурзолоторазведка» (г. Свободный) разработана промывочная установка ПГШОК-50-2 [7] на основе гравитационных и флотационных методов обогащения.

Аппаратом первого приема в установке является шлюз-грохот, предназначенный для выделения при дезинтеграции эфелей материала крупностью +3 мм и удаления его в отвал. Материал крупностью –3 мм сгущают и обогащают на винтовых сепараторах. Предусмотрены основная и перечистная операции винтовой сепарации. Тяжелую фракцию винтовой сепарации перечищают на концентрационных столах. Из хвостов винтовой сепарации и концентрации на столах золото извлекают методом флотации.

В установке применены два новых технологических решения для увеличения количества извлекаемого металла в операции основной флотации и для аэрации пульпы. При каноническом построении схемы флотации требуемое (для высокого извлечения) повышение содержания металла достигают, направляя промпродукты из последующих операций в предыдущие. При такой конфигурации схемы происходит смешение однородных по вещественному признаку (по металлу, минералу), но неоднородных по флотационным свойствам материалов. Получается смесь с пониженной способностью к разделению: в ней присутствуют зерна золота, флотируемость которых изменяется от максимальной до минимальной. Прирост извлечения золота за счет увеличения его содержания оказывается меньше ожидаемого из-за высоких потерь зерен золота с пониженной флотируемостью.

Результат будет иным при повышении содержания ценного компонента в операции основной флотации путем смешения чернового концентрата, выделенного из 1/2 части исходного питания, с другой 1/2 его частью [7]. Такое «предварительное обогащение» исходного питания обеспечивает увеличение извлечения, как и в случае удаления в отвал 20—30 % материала с пониженным содержанием извлекаемых металлов, в том числе золота, методом предварительной концентрации руд [8] на основе гравитационных и ядерно-физических разделительных признаков [9].

Для повышения эффективности разделения смеси исходного питания и чернового концентрата разработан режим аэрации пульпы с тепловым воздействием на газовую фазу. Частица прилипает к пузырьку при толщине разделяющей их межфазной пленки порядка 10—20 нм, при которой силы притяжения превалируют над силами отталкивания. Утончение смачивающей пленки до критических величин должно произойти в течение времени перемещения частицы по поверхности пузырька (в зависимости от характера столкновения — от 10^{-3} до 10^{-1} с). Перевод наноразмерной смачивающей пленки в метастабильное состояние можно осуществить кратковременным локальным тепловым воздействием на нее.

Для этой цели предлагается использовать теплоту конденсации водяного пара (2260 кДж·кг⁻¹) путем присадки к воздуху, поступающему на аэрацию пульпы, горячего (>100 °C) пара. Паровоздушный поток касательными напряжениями, вызванными турбулентными потоками пульпы, дробится на пузырьки, заполненные паром-аэрозолем. За счет разницы температур (пара и пульпы) пар конденсируется на межфазной границе газ—жидкость, температура которой в течение первых миллисекунд увеличивается практически до температуры пара.

При проектировании установки ПГШОК-50-2 и реализации способа флотации аэрозолем выбрана колонная флотационная машина с подачей паровоздушной смеси вынесенным боковым аэратором конфузор-диффузорного типа [7].

Результат разделения во флотационной колонне по сравнению с импеллерной флотомашиной лучше за счет [10]:

 меньшего времени пребывания частиц в рабочей зоне (как аппарата с идеальным вытеснением);

 высокой удельной производительности за счет увеличения эффективности и скорости субпроцессов флотации;

 — широкого диапазона крупности флотируемых минералов.

Для колонн разработаны диспергаторы, обеспечивающие получение и подачу аэрозоля с заданными свойствами (например, конфузор-диффузорного типа). При создании мобильных перерабатывающих комплексов (типа ПГШОК-50-2) важное значение имеют [7]:

 высокая удельная производительность за счет увеличения эффективности и скорости субпроцессов флотации;

 – большое значение заменяемого объема (1 : 0,4) при установке колонн; — сокращение производственной площади до $0.08 \text{ м}^2/(\text{м}^3 \cdot \text{q}^{-1});$

 снижение эксплуатационных затрат за счет низкого расхода электроэнергии.

Товарным продуктом являются слитки сплава Доре. Для подготовки гравио- и флотоконцентрата к плавке изготовлен модуль доводки.

Источником переменного трехфазного электрического тока напряжением 0,4 кВ на промплощадке является дизельная электростанция ДЭС с ДГУ типа АД-100С-Т400 (100 кВт/125 кВА) на основе дизельного мотора ЯМЗ-238М2-45.

Теоретическая база способа флотации

При флотации нагрев смачивающей пленки может быть осуществлен за счет теплового потока со стороны жидкой фазы (при нагреве всего объема пульпы) и газовой фазы (при использовании для аэрации смеси воздуха и водяного пара).

Интенсивность фазового перехода зависит от способности веществ системы отводить и подводить тепло. Существенные различия значений коэффициентов теплоотдачи от границы раздела фаз к воде и ее пару [11, 12] обуславливают энергетическую эффективность применения для нагрева смачивающих пленок пара.

Поступление пузырьков воздуха, заполненных водяным паром, во флотомашину можно представить (рис. 1) как мгновенное удаление теплоизолирующей перегородки, разделяющей две фазы сплошную (холодную воду) и газовую (смесь воз-



Рис. 1. Теплофизическое состояние на межфазной поверхности при барботировании жидкости аэрозолем в начальный момент времени

Fig. 1. Thermophysical state at phase interface during liquid barbotage by aerosol at an initial instant

духа с горячим паром). За счет тепла конденсации в граничном слое пузырька толщиной $h_d \sim 4 \cdot 10^{-5}$ м в течение $\tau = 1 \div 3$ мс между несущей жидкостью и паром в пузырьке устанавливается перепад температуры 2—3 °C [13].

В начальный момент времени пар конденсируется, иразмер пузырька уменьшается, адавление пара в нем остается исходным. С уменьшением размера пузырька (поверхности теплообмена) за счет теплопроводности жидкости отводится только часть тепла конденсации пара. Другая его часть идет на нагрев пара, что является причиной снижения интенсивности конденсации, увеличения давления и размера пузырька. Укрупнение пузырька способствует теплообмену между жидкостью и паром, нарастанию конденсации, уменьшению давления и возобновлению массообмена. За счет испарения несущей жидкости размер пузырька растет.

В соответствии с принятой моделью при конденсации и уменьшении размера пузырька (площади межфазного теплообмена) граница раздела фаз сдвигается в сторону пара. При достижении пузырьком минимального размера в граничный слой жидкости за счет теплоемкости отводится только часть теплового потока, а другая — затрачивается на испарение некоторого количества вещества, и пар перегревается. Граница раздела фаз сдвигается в сторону жидкости, и размер пузырька увеличивается. Фазовые переходы повторяются, т.е. стенка пузырька совершает радиальные колебания.

При совпадении частоты собственных колебаний стенок пузырьков с частотой колебаний за счет фазовых переходов сечение столкновения с осаждающимися частицами многократно увеличивается (рис. 2) [14—16].

При столкновении частицы с пузырьком их взаимное положение можно характеризовать (рис. 3, *a*) радиусами эффективных сечений соударения (l_1 , l_2), углом вхождения частиц в диффузионный слой пузырька (θ_0) в момент времени t == 0 и углом θ_t , определяющим положение частицы в момент времени *t*. При этом адсорбция $\Gamma(\theta)$ распределяется на поверхности пузырька так, что $\Gamma[0, t(\theta)]$ — временная зависимость адсорбции в центре, а $\Gamma[a, t(\theta)]$ — на периферии межфазной пленки (рис. 3, δ).

При растяжении—сжатии молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) располагаются на пузырьке так, что при перемещении части-



Рис. 2. Эволюция размера и контура пузырька по результатам моделирования тепломассообмена пара в пузырьке с холодной жидкостью в моменты относительного времени $t_1 < t_2 < t_3$

Fig. 2. Evolution of bubble size and contour according to vapor heat-and-mass transfer simulation results when in a bubble with cold liquid at relative times $t_1 \le t_2 \le t_3$

цы вдоль его поверхности концентрация молекул ПАВ в центре межфазной пленки неизменно ниже, чем на ее периферии (рис. 3) [17, 18]:

$$\Gamma(a, t) = \Gamma[\Theta(t)] > \Gamma(\Theta_1) = \Gamma(0, t),$$

где $\Gamma(0, t)$ и $\Gamma(a, t)$ — значения адсорбции в центре и на периферии межфазной пленки соответственно.

Втекание жидкости в межфазный зазор, стабилизирующее его толщину, характеризуют вектор диффузионного потока ПАВ \mathbf{j}_D (рис. 3, *в*) и распределение скорости $\mathbf{u}(r)$ вдоль всплывающего пузырька (рис. 3, *г*) под действием градиента поверхностного натяжения. В зависимости от расстояния *r* до центра межфазного зазора значения адсорбции $\Gamma(r)$ и поверхностного натяжения $\sigma(r)$ распределяются так, что в центре пленки величины $\Gamma(r)$ и $\sigma(r)$ приобретают свои средние значения.

Следствием фазовых переходов в пузырьке пара и неравномерного распределения концентрации ПАВ вдоль поверхности пузырька является



Рис. 3. Схема механизма стабилизации толщины межфазной пленки поверхностными течениями жидкости *a* – траектория движения пластинчатой частицы вдоль поверхности пузырька; *б* – значения адсорбции в межфазной пленке; *в* – распределение адсорбции и поверхностного натяжения вдоль межфазной пленки; *г* – распределение скорости вдоль поверхности пузырька

Fig. 3. Flowchart of interphase film thickness stabilization by surface liquid currents

a – plate-like particle movement path along the bubble surface; δ – phase interface adsorption values; a – adsorption and surface tension distribution along the phase interphase; e – velocity distribution along the bubble surface

появление термокапиллярного и концентрационно-капиллярного течений [17, 18], которые можно оценить величиной температурного и диффузионного числа Марангони:

$$Ma_{T} = \frac{h^{2}}{\eta \chi} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \nabla T,$$
$$Ma_{C} = \frac{h^{2}}{D\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial C} \nabla C,$$

где h — толщина межфазного слоя жидкости; $\partial \sigma / \partial T$ и $\partial \sigma / \partial C$ — температурный и концентрационный коэффициенты поверхностного натяжения σ при температуре T и концентрации C; η — динамическая вязкость жидкости; χ — температуропроводность; D — коэффициент поверхностной диффузии ПАВ.

Устойчивость пленки определяется величиной встречных потоков Марангони под действием градиентов поверхностного натяжения, вызванных неоднородной адсорбцией (Γ) молекул ПАВ на границе раздела фаз газ—жидкость и перепадом температуры ΔT соответственно:

$$\Delta \sigma_{\Gamma} = \left(\frac{\partial \sigma}{\sigma \Gamma}\right)_{P,T} \Gamma,$$
$$\Delta \sigma_{T} = \left(\frac{\partial \sigma}{\sigma T}\right)_{P} \Delta T.$$

Скорость переноса тепла выше, чем процесса диффузионного переноса массы: число Прандтля при решении тепловых задач по величине на 3 порядка меньше числа Шмидта в диффузионных задачах [19].

Анализ влияния величины отношения $M = \Delta \sigma_{\Gamma} / \Delta \sigma_{T}$ на концентрационно-капиллярный и термокапиллярный потоки приводит к следующему механизму флотации паровоздушной смесью.

При условии $M = \Delta \sigma_{\Gamma} / \Delta \sigma_{T} < 1$ устойчивое интенсивное тепловое течение Марангони полностью компенсирует его адсорбционную конвекцию. Движение медленно развивающегося концентрационно-капиллярного потока Марангони к центру межфазной пленки, стабилизирующее ее толщину, не может компенсировать ее утончение встречным термокапиллярным потоком от центра к периферии пленки с высоким потенциалом гидродинамической устойчивости.

Значения $M = \Delta \sigma_{\Gamma} / \Delta \sigma_{T} \ge 1$ характерны для флотационных систем с небольшим температурным напором и для аэрации пульпы теплоносителем с невысокой тепловой энергией — воздухом. При $M = \Delta \sigma_{\Gamma} / \Delta \sigma_{T} > 1$ действие термокапиллярного течения Марангони полностью подавлено его концентрационно-конвективным течением, вызванным встречными касательными напряжениями.

При уменьшении значений $M = \Delta \sigma_{\Gamma} / \Delta \sigma_{T} \sim 1$ на поверхности пленки существует баланс встречных касательных напряжений и генерируемых ими теплового и концентрационного течений.

Таким образом, увеличению полноты извлечения частиц способствуют:

— увеличение сечения столкновения за счет радиальных колебаний стенок пузырька;

 присутствие локального источника тепла (пузырька пара) за счет утончения межфазной пленки термокапиллярным потоком Марангони;

 повышение скорости прилипания частиц к пузырьку пара за счет высокой скорости потери устойчивости смачивающей пленки, оцениваемой по времени индукции [20].

Притяжение между гидрофобными поверхностями (гидрофобное притяжение) и отталкивание между гидрофильными (структурное гидрофильное отталкивание) являются результатом отличия структуры воды в граничных слоях поверхностей («не-ДЛФО» сил) [21, 22].

Структура воды с повышением температуры изменяется [23]: уменьшается мольная доля соединенных водородными связями молекул, заполняются пустоты тетраэдрического каркаса несвязанными молекулами воды, водородная связь искажается у большей доли молекул, но больше в объеме, чем в защищенных поверхностью от теплового действия граничных слоях. Это приводит к росту сил гидрофобного притяжения и структурного гидрофильного отталкивания, что способствует высокой селективности флотации при аэрации пульпы паровоздушной смесью.

Из анализа механизма воздействия температуры на результат флотации и обуславливающих его факторов следует вывод о том, что энергетически затратный нагрев всего объема пульпы может быть заменен на нагрев воздуха (занимающего не более 12—15 % объема пульпы), используемого для аэрации пульпы при флотации.

Результаты исследований и их анализ

В течение промывочного сезона (160 дней) из каждых 1000 м³ галеэфельных отвалов с использованием винтовых сепараторов (с доводкой их



Рис. 4. Качественно-количественная схема, составленная по результатам опытно-промышленной переработки отходов россыпной золотодобычи

Fig. 4. Quality and quantity diagram prepared based on the pilot processing of placer mining waste

тяжелой фракции на концентрационных столах) извлекли 221 г золота. Капитальные затраты составили 278,5 руб. на 1 м³ годовой добычи песков, а операционные расходы — 531,1 руб./м³.

При доработке легкой фракции винтовой сепарации и концентрации на столах методом колонной флотации (см. рис. 4) извлечение золота из 1000 м³ галеэфельных отвалов составляло 260 г.

При переходе с гравитационной на гравитационно-флотационную технологию обогащения галеэфельных отвалов выход золотосодержащего концентрата увеличился с 0,047 до 0,103 %. С целью повышения извлечения в него золота флотацию проводили по схеме со смешением чернового концентрата (I струи флотации) и исходного питания (II струи флотации). В последнем случае в качестве газовой фазы использовали смесь воздуха с водяным паром. Флотацию осуществляли смесью БТФ-163 (50—70 г/т) и ПМ-2 (2—5 г/т) производства ЗАО «Квадрат плюс» (г. Тольятти). При выходе концентрата 0,078 % с содержанием 373,6 г/м³ Аи в него извлекали 90,5 % Аи при снижении содержания золота в хвостах обогащения галеэфельных отходов с 0,089 г/м³ (гравитационная технология обогащения) до 0,031 г/м³ (расчет).

Использовалась противоточная колонна ($D \times L = 0.6 \times 7.4$ м) с подачей исходного питания между зоной очистки (высотой 1,6 м) и зоной минерализации (5,8 м). Средняя в течение промывочного сезона производительность флотационной колонны по пульпе составила 0,64 м³/мин на 1 м² сечения камеры (при приведенной скорости пульпы 0,5—

Таблица 2. Денежные потоки

Table 2. Cash flows

	Суммарный денежный поток на конец периода, тыс. руб.			
Показатель	Гравитационная схема	Гравитационно-флотационная схема		
Опе	рационная деятельность			
Выручка от реализации продукции	858219	1131537		
Расходы на материалы и комплектующие	620142	953778		
Фонд оплаты труда	31536	34431		
Налоги	90399	143328		
Выплата процентов по кредитам	75764	112310		
Итого	40378	127816		
Инве	стиционная деятельност	Ь		
Здания и сооружения	3756	5863		
Оборудование и другие активы	120865	188655		
Оборотный капитал	24924	38904		
Разовый платеж за пользование недрами	16213	21378		
ГГР, ТЭО, геологический отчет	27915	35369		
НИОКР	39009	52095		
Итого	232682	342264		
Фи	нансовая деятельность			
Поступление кредитов	216469	320886		
Поступление акционерного капитала	0	0		
Целевое финансирование	0	0		
Лизинговые платежи	0	0		
Выплата дивидендов	0	0		
Итого	216469	320886		
Суммарный дисконтированный денежный поток за период 5 лет	24165	106438		

1,5 см/с). Разгрузку камерного продукта осуществляли эрлифтом при избыточном давлении воздуха 0,13 \pm 0,012 МПа и расходе 0,045 \pm 0,002 м³/мин на 1 м³. Целесообразность подачи промывной воды (в пределах 0,029—0,035 м³/мин на 1 м³) не выявлена. Для подавления механического выноса нефлотируемых минералов в пенный продукт поддерживали определенный водный баланс колонны: расход воды в хвосты должен был превышать расход воды в питание на 5—10 %. За счет колебаний величины разжижения хвостов гравитации содержание твердого в питании флотации изменялось в пределах 30 \pm 5 %.

На 1 м² сечения колонны на барботаж подавали 3,88 кг/мин пара с температурой 100—104 °С и давлением ~101 кПа и 1,05 м³/мин воздуха (0,33 кг/кг пара). Применяли электропарогенератор типа ЭПГ-50 (не подлежащий регистрации и не подконтрольный органам Ростехнадзора) и компрессор типа 4ВУ1-5/9. Вынесенный боковой аэратор конфузор-диффузорного типа был установлен на 147 мм выше разгрузки камерного продукта (дна флотационной колонны). Газосодержание в пульпе изменялось свободно в пределах 10—12 %.

Удельная производительность колонны по концентрату в среднем составила 2,8 м³/(ч·м³) при расходе электроэнергии 0,3-0,4 кВт/м³ пульпы.

Золотосодержащий концентрат перечищали до продукта (54707 г/м³ Au), пригодного для автономной пирометаллургической переработки. При бесколлекторной плавке получали золотосеребряный сплав аффинажной готовности (товарный продукт).

Удельные капитальные затраты при освоении техногенных отходов составили 434,7 руб./м³, а операционные — 619,3 руб./м³.

Из результатов сравнения технико-экономических показателей работы предприятия в течение 2 промывочных сезонов, отличающихся методами переработки техногенных отходов россыпной золотодобычи, следует, что при переходе с гравитационной на гравитационно-флотационную технологию срок окупаемости для дисконтированного денежного потока (DPP) уменьшается с 4,27 до 3,26 лет (при ставке дисконта r = 15 %), внутренняя норма рентабельности (IIR) увеличивается с 16,86 до 31,29 %, индекс прибыльности (PI) — с 1,04 до 1,17 и рентабельность EBITDA — с 31,4 до 42,5 %.

В табл. 2 приведены ожидаемые экономические показатели проекта по освоению отходов золотодобычи в течение 5 лет. С учетом вероятности наступления указанных в табл. 2 событий (капитальные вложения и эксплуатационные затраты, цена на золото) при использовании гравитационно-флотационной технологии положительная величина суммарного дисконтированного денежного потока выше, чем в варианте гравитационной технологии, и этот факт следует учитывать при принятии инвестиционных решений.

Заключение

Для извлечения золота из отходов россыпной золотодобычи разработаны комплексы модульного типа первичного обогащения и доводки, обеспечивающие получение высоколиквидного товарного продукта в виде слитков лигатурного золота. Получение слитков повышает рентабельность малых золотодобывающих горных предприятий за счет сведения к минимуму ощутимой отрицательной аффинажной разницы при проведении окончательного расчета с аффинажным заводом.

Технологическая эффективность дополнения гравитационных методов извлечения золота флотационными выявлена в ходе опытно-промышленного освоения отходов россыпной золотодобычи. Результаты флотационной сепарации минералов будут выше, если содержание золота в операции основной флотации увеличивать за счет смешения исходного питания с черновым концентратом, а в качестве газовой фазы при флотации использовать паровоздушную смесь.

Выявлены механизм флотации паровоздушной смесью и обуславливающие его факторы, а также причины высокой эффективности процесса, анализ которых показал, что периодические радиальные колебания поверхности пузырька и термокапиллярное течение Марангони определяют уровень извлечения, а рост сил гидрофобного притяжения и структурного гидрофильного отталкивания приводит к высокой селективности процесса.

Основным эффектом от применения разработанной конфигурации схемы и режима флотации паровоздушной смесью является уменьшение выхода концентрата на ~25 отн.% при сохранении достигнутого уровня его извлечения и качества, что сокращает затраты на последующую его пиро- или гидрометаллургическую переработку.

Комбинированная гравитационно-флотаци-

онная технология обогащения техногенных россыпей золота с низкой извлекательной ценностью становится экономически оправданной: добавленная стоимость товарной продукции обеспечивает повышение величины чистого дисконтированного дохода и индекса рентабельности инвестиций, а также снижение срока их окупаемости.

Литература/References

 Литвинцев В.С. Состояние и проблемы освоения россыпных месторождений благородных металлов. Маркшейдерия и недропользование. 2019. No. 5. С. 10—13.

Litvintsev V.S. State and problems of development of placer deposits of noble metals. *Marksheyderiya i nedropol'zovaniye.* 2019. No. 5. P. 10–13 (In Russ.).

- Ghaffari A., Farzanegan A. An investigation on laboratory Knelson concentrator separation performance: Pt. 1: Retained mass modeling. *Miner. Eng.* 2017. Vol. 112. P. 57–67.
- Ghaffari A., Farzanegan A. An investigation on laboratory Knelson concentrator separation performance: Pt. 2: Two-component feed separation modeling. *Miner. Eng.* 2017. Vol. 112. P. 114–124.
- Ghaffari A., Farzanegan A. An investigation on laboratory Knelson concentrator separation performance: Pt. 3: Multi-component feed separation modeling. *Miner. Eng.* 2018. Vol. 122. P. 185–194.
- Евдокимов В.С., Евдокимов С.И. Применение несмешивающихся разноплотных магнитных жидкостей в качестве среды разделения при магнитожидкостной сепарации. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. No. 2. C. 4–12. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-2-4-12.

Evdokimov V.S., Evdokimov S.I. The use of immiscible magnetic fluids of different density as a separation medium in magnetic fluid separation. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Izvestiya. Nonferrous Metallurgy).* 2017. No. 2. P. 4–12 (In Russ.).

 Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е. Выделение из продуктов обогащения росыпей шлихового золота методом магнитожидкостной сепарации. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. No. 5. C. 4—12. DOI: 10.17073/0021-3438-2017-5-4-12.

Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Isolation of placer gold from dew enrichment products by the method of magnetic-liquid separation. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Izvestiya. Nonferrous Metallurgy).* 2017. No. 5. P. 4–12 (In Russ.).

7. Паньшин А.М., Евдокимов С.И., Солоденко А.А. Минера-

лургия. Т. 1. Золото: Теория и промысел. Владикавказ: ООО НПКП «МАВР», 2010.

Panshin A.M., Evdokimov S.I., Solodenko A.A. Mineralurgy. Vol. 1. Gold: Theory and craft. Vladikavkaz: MAVR, 2010 (In Russ.).

Цыпин Е.Ф., Овчинникова Т.Ю., Ефремова Т.Ф. Эффективность применения рентгенофлуоресцентной сепарации для предварительной концентрации руд. Горн. инф.-анал. бюлл. 2020. No. 3-1. С. 431—442. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-31-0-431-442. Tsypin E.F., Ovchinnikova T.Yu., Efremova T.F. Efficiency of X-ray fluorescence separation for preliminary concentration of ores. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2020. No. 3-1. P. 431—442 (In Russ.).

- 9. *Farrokhpay S., Filippov L., Fornasiero D.* Pre-concentration of nickel in laterite ores using physical separation. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 141. Art. 105892.
- Самыгин В.Д. Кинетика минерализации пузырьков с учетом отрыва частиц и времени всплывания. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 3. C. 4—11. DOI: 10.17073/0021-3438-2016-3-4-11.

Samygin V.D. Kinetics of bubble mineralization, taking into account the separation of particles and the time of floating. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* (*Izvestiya. Nonferrous Metallurgy*). 2016. No. 3. P. 4–11 (In Russ.).

 Петушков В.А., Мельситов А.Н. Двухфазное парожидкостное течение в переходных режимах. Математическое моделирование. 2003. Т. 15. No. 10. С. 109—128.

Petushkov V.A., Melsitov A.N. Two-phase vapor-liquid flow in transient modes. *Matematicheskoye modelirovaniye*. 2003. Vol. 15. No. 10. P. 109–128 (In Russ.).

- Тимофеев А.В., Стребнев Н.А. Трехмерное моделирование с помощью кода STAR-CD процессов локального кипения и конденсации теплоносителя в межтвэльном пространстве активной зоны реакторов BBЭР. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Обеспечение безопасности АЭС. 2012. No. 31. C. 31—41. Timofeev A.V., Strebnev N.A. Three-dimensional modeling using the STAR-CD code of the processes of local boiling and condensation of the coolant in the inter-fuel space of the VVER reactor core. Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser.: Obespecheniye bezopasnosti AES. 2012. No. 31. P. 31— 41 (In Russ.).
- 13. Лежнин С.И., Сорокин А.Л., Прибатурин Н.А. Эволюция давления и температуры при внезапном контакте холодной воды и насыщенного пара. Тр. Ин-та механики УНЦ РАН. 2007. Т. 5. С. 261—266. Lezhnin S.I., Sorokin A.L., Pribaturin N.A. Evolution of

pressure and temperature upon sudden contact of cold

water and saturated steam. *Trudy Instituta mekhaniki* UNTS RAN. 2007. Vol. 5. P. 261–266 (In Russ.).

 Коновалов В.В., Любимова Т.П. Численное исследование влияния вибраций на взаимодействие в ансамбле газовых пузырьков и твердых частиц в жидкости. Вычислительная механика сплошных сред. 2019. Т. 12. No. 1. С. 48—56.

Konovalov V.V., Lyubimova T.P. Numerical study of the influence of vibrations on the interaction in an ensemble of gas bubbles and solid particles in a liquid. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred.* 2019. Vol. 12. No. 1. P. 48–56 (In Russ.).

- Lyubimov D.V., Klimenko L.S., Lyubimova T.P., Filippov L.O. The interaction of a rising bubble and a particle in oscillating fluid. J. Fluid Mechanics. 2016. Vol. 807. P. 205–220.
- Mingalev S., Lyubimov D., Lyubimova T. Dynamics of particle confined between oscillating and fixed walls. *Microgravity Sci. Technol.* 2011. Vol. 23. No. 1. P. 99– 103.
- 17. Dukhin S.S., Kovalchuk V.I., Gochev G.G., Lotfi M., Miller R., Krzan M., Malysa K. Dynamics of rear stagnant cap formation at the surface of spherical bubbles rising in surfactant solutions at large reynolds numbers under conditions of small Marangoni number and slow sorp-

tion kinetics. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 222. P. 260–274.

- Gambaryan-Roisman T. Modulation of Marangoni convection in liquid films. Adv. Colloid Interface Sci. 2015. Vol. 222. P. 319–331.
- Khafaji H.Q., Ekaid A.L., Terekhov V.I. Numerical study of direct evaporative air cooler forced laminar convection between parallel-plates channel with wetted walls. J. Eng. Thermophys. 2015. Vol. 24. No. 2. P. 113–122.
- Albijanic B., Subasinghe G.K.N., Bradshaw D.J., Nguyen A.V. Influence of liberation on bubble-particle attachment time in flotation. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 74. P. 156– 162.
- Guo H., Kovscek A.R. Investigation of the effects of ions on short-range non-DLFO forces at the calcite/brine interface and implications for low salinity oil-recovery processes. J. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 552. P. 295– 311.
- Nikolov A., Wu P., Wasan D. Structure and stability of nanofluid films wetting solids: An overview. Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 264. P. 1–10.
- Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. *Eisenberg D., Kautsman V.* Structure and properties of water. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1975 (In Russ.).

УДК: 66.087.7

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-16-23

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ МЕДИ

© 2021 г. Н.И. Останин¹, В.М. Рудой¹, И.П. Дёмин², Т.Н. Останина¹, В.С. Никитин¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург, Россия

² Уральский научно-исследовательский технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 28.04.21 г., доработана 11.05.21 г., подписана в печать 18.05.21 г.

Аннотация: Электролитическое рафинирование меди позволяет получать металл высокой степени чистоты, поэтому анализ основных путей перехода примесей в продукты электролиза является актуальной проблемой, решение которой дает возможность управлять технологическим процессом при изменении состава сырья и, как следствие, содержания примесей в анодах. В настоящей работе на основе комплексного анализа и синхронизации большого массива данных по концентрации примесей в различных технологических средах (аноды, электролит, шлам и катодный металл), полученных на сериях товарных ванн, определены направления потока примесей и выявлены связи между их содержанием в этих средах. Показано, что переход примесей из одной технологической среды (источник) в другую (приемник) реализуется по четырем основным схемам: линейное увеличение, отсутствие видимой зависимости, наличие предельной концентрации в приемнике и наличие пороговой концентрации в источнике. Приведены результаты статистического анализа распределения 6 примесей (висмут, мышьяк, свинец, сера, никель и серебро), относящихся к разным группам, в четырех основных парах источник примеси – приемник: анод-раствор, анод-шлам, шлам-катод и раствор-катод. Для всех зависимостей концентрации примеси в источнике от содержания в приемнике определены коэффициенты линейных уравнений регрессии и проведена оценка их значимости. Полученные коэффициенты позволяют объяснить наблюдаемые в промышленном электролизере пути перехода примесей и прогнозировать качество катодной меди и состав шламов при изменении состава анодов. Проведенные расчеты показали, что накопление примесей в катодах происходит не столько за счет электрохимических реакций, сколько вследствие окклюзии частиц шлама и неполного удаления раствора с поверхности товарных катодов. Совершенствование и развитие технологии электролитического рафинирования меди должно быть направлено на поиск поверхностно-активных веществ, которые бы способствовали предотвращению адсорбции частиц взвешенного шлама на поверхности катодов, а также улучшению их отмывки от электролита.

Ключевые слова: медь, электрорафинирование, распределение примесей, медные аноды, электролит, катодная медь, шлам, статистический анализ.

Останин Н.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28). E-mail: ostni@mail.ru.

Рудой В.М. – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Дёмин И.П. – канд. хим. наук, директор по производству Уральского научно-исследовательского технологического института (620027, г. Екатеринбург, ул. Луначарского, 31). E-mail: i.p.demin@mail.ru.

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

Никитин В.С. – канд. хим. наук, ст. преподаватель кафедры ТЭХП УрФУ. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

Для цитирования: Останин Н.И., Рудой В.М., Дёмин И.П., Останина Т.Н., Никитин В.С. Статистический анализ распределения примесей при электрорафинировании меди. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. С. 16–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-16-23.

Statistical analysis of the distribution of impurities during copper electrorefining

N.I. Ostanin¹, V.M. Rudoy¹, I.P. Demin², T.N. Ostanina¹, V.S. Nikitin¹

¹ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

² Ural Research Technological Institute, Ekaterinburg, Russia

Received 28.04.2021, revised 11.05.2021, accepted for publication 18.05.2021

Abstract: Electrolytic copper refining makes it possible to obtain high purity metal, so the analysis of the main ways of impurity transition into electrolysis products is an actual problem. If it is solved, the process can be controlled when changing the composition of raw materials and, as a result, the content of impurities in the anodes. This paper uses the comprehensive analysis and synchronization of a large array of data on

impurities concentrations in various process media (anodes, electrolyte, slime, and cathode metal) obtained on the series of commercial cells to identify the directions of impurity flows and relationship between their content in these media. It is shown that the transition of impurities from one process medium (source) to another (receiver) is implemented according to four main patterns: linear increase, no visible dependence, the presence of a limit concentration in the receiver and the presence of a threshold concentration in the source. The paper provides the results obtained in the statistical analysis of the distribution of six impurities (bismuth, arsenic, lead, sulfur, nickel and silver) belonging to different groups in four main pairs of the impurity source – receiver: anode – solution, anode – slime, slime – cathode, solution – cathode. The coefficients of linear regression equations are determined and their significance is estimated for all dependencies of the impurity concentration in the commercial cells and predict the quality of cathode copper and the composition of slimes when the anode composition changes. The calculations showed that impurities are accumulated in cathodes due to the occlusion of slime particles and incomplete solution removal from the surface of commercial cathodes rather than due to electrochemical reactions. The copper electrorefining technology should be improved and developed so as to find surface-active additives that would prevent the adsorption of suspended slime particles on the cathode surface, as well as better wash them from the electrolyte.

Keywords: copper, electrorefining, distribution of impurities, copper anodes, electrolyte, cathode copper, slime, statistical analysis.

Ostanin N.I. - Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Department of the technology of electrochemical manufactures (TEM),

Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 28). E-mail: ostni@mail.ru.

Rudoy V.M. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of TEM, UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Demin I.P. - Cand. Sci. (Chem.), Production director, Ural Research Technological Institute

(620027, Russia, Ekaterinburg, Lunacharsky str., 31). E-mail: i.p.demin@mail.ru.

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

Nikitin V.S. - Cand. Sci. (Chem.), Senior lecturer, Department of TEM, UrFU. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

For citation: Ostanin N.I., Rudoy V.M., Demin I.P., Ostanina T.N., Nikitin V.S. Statistical analysis of the distribution of impurities during copper electrorefining. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 16–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-16-23.

Введение

Состав сырья для производства меди постоянно изменяется, что влечет за собой необходимость совершенствования процесса электролитического рафинирования (ЭР), основной целью которого является очистка металла от примесей. Медные аноды, полученные после огневого рафинирования черновой меди, содержат до 1 % примесей металлов и неметаллов. В результате ЭР необходимо получить катодную медь, содержание примесей в которой минимально, например для меди марки M00к оно не должно превышать 0,01 % [1].

В основе теории ЭР лежит положение о термодинамическом поведении примесей в зависимости от величины электродного потенциала [2—4]. Основываясь только на термодинамике, можно предположить, что при рафинировании меди электроотрицательные примеси накапливаются в растворе и не попадают в катодный металл, а электроположительные переходят в шлам. Однако с учетом реального перехода примесей в условиях промышленного электролиза пути попадания примесей в катодный металл существенно отличаются от такой упрощенной схемы [5, 6].

При ЭР меди распределение примесей между электролитом, шламом и катодной медью связано не только с электрохимическими реакциями, но и с такими явлениями, как образование шлама, окклюзия (зарабатывание, включение) электролита и частиц шлама в катод [3].

Попадание примесей в катодный металл возможно только из электролита ванны. При этом они могут находиться в электролите в виде ионов, взвешенных частиц шлама или в коллоидном состоянии. В зависимости от формы, в которой находится примесь, в катодном металле она может оказаться за счет разряда, окклюзии или адсорбции. При этом вначале по механизму массопереноса она попадает к границе раздела фаз катод—электролит, а затем уже встраивается в катодный металл. Количество примеси определяется не только интенсивностью процесса, но и продолжительностью накапливания. Таким образом, химический состав катодной меди определяется содержанием примесей в анодной меди, шламе и растворе электролита.

Требования к качеству катодной меди постоянно повышаются. Для совершенствования технологии ЭР меди необходим комплексный подход к изучению закономерностей распределения примесей между анодом и технологическими средами электролизера (шлам, электролит, катоды).

Изучению механизмов растворения медных анодов, формирования анодных шламов, перехода

отдельных примесей из анода в раствор электролита и шлам посвящено достаточно большое число работ [7—22]. Как правило, эти исследования либо проводились с использованием искусственно приготовленных электролитов в лабораторных условиях, либо анализировалось поведение лишь отдельных примесей.

Исследования, проводимые в реальном цехе электролиза меди, позволяют контролировать данные о составах анодной меди, электролита, шлама и катодной меди [5]. Однако для выявления устойчивых закономерностей между содержанием примесей в разных технологических средах необходим статистический анализ большого объема информации, полученной в условиях действующего производства.

Целью настоящей работы являлось выявление характера связи между концентрациями примесей в аноде, растворе электролита, шламе и катодах на основе статистического анализа большого массива данных, полученных на серии товарных ванн электролитического рафинирования меди.

Методика определения содержания примесей и статистического анализа

Данные для проведения статистического анализа распределения примесей между электролитом, шламом и катодами были получены на 2 промышленных циркуляциях, работающих по традиционной технологии, в течение 6 мес. работы товарных ванн. Состав электролита по основным компонентам: 35—45 г/л ионов меди, 140—160 г/л серной кислоты; скорость циркуляции электролита около 20 л/мин; средняя за период сбора данных катодная плотность тока составила около 300 А/м², температура электролита 61—63 °С.

Элементный анализ анодной меди и катодов проводили атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре SpectroLab S («Spectro Analytical Instruments GmbH», Германия) с искровым источником. Содержание ионов меди и серной кислоты в растворах определяли химическим методом. Остальные компоненты раствора и шламы анализировали атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре CIROS («Spectro Analytical Instruments GmbH», Германия) с индуктивно-связанной плазмой. В ходе работы выдерживали соответствие между местом и временем отбора проб анодной меди, шлама, катодного металла и раствора.

Для систематизации всего разнообразия процессов перехода примесей в электролизере приняли следующие обозначения: источник примеси — технологическая среда, из которой примеси переходят в другую среду, а приемник — технологическая среда, в которую примесь попадает.

При анализе распределения примесей в работе отслеживали следующие пары источник—приемник: электролит—катод, шлам—катод, анод электролит и анод—шлам. При этом одна и та же технологическая среда может выступать по отношению к примеси в качестве как источника, так и приемника. Например, электролит является приемником примеси по отношению к анодам и одновременно источником в паре «раствор электролита — катод».

Важной особенностью статистического анализа является оценка динамики изменения концентрации примеси в конкретной технологической среде. Для этого определяли массы и составы всех технологических сред (аноды, катоды, электролит, шлам) и синхронизировали данные анализов по содержанию в них примесей.

В промышленном эксперименте определяли средний состав катодов всех серий одной циркуляции, поскольку в течение периода наращивания они находились в контакте с одним и тем же составом раствора. Средневзвешенному по массе составу катодов всех серий одной циркуляции, которые являются приемниками по отношению к раствору электролита, ставили в соответствие средневзвешенный по времени состав раствора за весь период наращивания катодов.

При анализе пары шлам—катод предполагалось, что отдельные компоненты могут попадать на катод в составе частичек шлама, которые во взвешенном состоянии находятся в электролите. Поэтому наряду с составом шлама оценивали количество взвешенного шлама в электролите в 1 дм³ раствора. Шлам анализировали после выгрузки анодов. За это время получали несколько партий катодов. Состав катодов всех выгрузок, в течение которых шлам скапливался в ванне, относили к составу шлама.

Влияние состава анодов на состав раствора определяли с помощью сопоставления средневзвешенного по массе состава анодов всей циркуляции к составу раствора этой циркуляции. Предварительно с помощью корреляционной зависимости между содержанием никеля в анодах и изменением его концентрации в растворе было установлено, что величина запаздывания по влиянию состава работающих анодов на содержание примесей в растворе циркуляции составляет 7 сут. Поэтому учитывали массу и состав каждой загрузки анодов, которые находились в ваннах в течение 7 сут. к моменту проведения анализа. Таким образом, средневзвешенный состав анодов за период наращивания катодов ставили в соответствие со средним составом раствора за этот период.

Результаты анализа по многим компонентам ввиду их малой концентрации имели погрешность, достигающую 20 %. С учетом точности оценки, возможной несинхронности отдельных данных, а также других причин, носящих случайный характер, статистический анализ проводили при 80 %-ной доверительной вероятности.

Обсуждение результатов статистического анализа экспериментальных данных

Зависимости концентрации примесей в приемнике от их содержания в источнике между различными технологическими средами электролиза аппроксимировали линейными соотношениями. Коэффициенты линейных уравнений определяли с помощью регрессионного анализа в пакете Excel с доверительной вероятностью 80 %.

В таблице приведены результаты расчетов в

виде значений коэффициентов в уравнении регрессии

$$C_{\rm np} = a + bC_{\rm MCT}.$$
 (1)

Здесь $C_{\rm ист}$ — концентрация примеси в источнике (для электролита — г/дм³, для шлама и анодов мас.%); $C_{\rm пp}$ — концентрация примеси в приемнике (для катодов — г/т, для электролита — г/дм³, для шлама — мас.%). Значимые коэффициенты указаны с выборочной среднеквадратической ошибкой. Если коэффициент статистически незначим с 80 %-ной доверительной вероятностью, то его значение принято равным нулю. Коэффициент *а* имеет размерность [$C_{\rm пp}$], а $b - [C_{\rm пp}]/[C_{\rm ист}]$.

Традиционно при электролитическом рафинировании меди примеси делят на 4 группы. Принятое в статье деление примесей на 6 групп в соответствии с ГОСТ 859-2014 [1] дало возможность привести оценки распределения примесей по продуктам электролиза для большего числа элементов-примесей (см. таблицу).

Из примесей, которые входят в 1-ю группу, в растворах, шламах и катодах анализировали только висмут. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что часть висмута из анода переходит в шлам, и при этом она не зависит от его содержания в анодах ($b_{a-m} = 0$). Концентрация висмута в электролите снижается с ростом его количества в анодах ($b_{a-p} < 0$).

Более полная информация имеется для элементов из 2-й группы примесей. В частности, получены данные по содержанию мышьяка во всех про-

ľ	Значения коэффі	ициентов уравнен	ий регрессии (связи между	концентрациями	примеси в источн	ике
I	и приемнике						

Values of regression equation coefficients for the relationship between impurity concentration in the source and receiver

				Ha	именование и	источника и прие	мника			
Группа	Эле-	Анод-шлам		Анод-раствор		Шлам-катод		Раствор-катод		
		a _{а-ш}	b _{а-ш}	a _{a-p}	b _{a-p}	аш-к	b _{ш-к}	<i>а</i> _{р-к}	b _{р-к}	
1	Bi	$0,24{\pm}0,04$	0	$(4,62\pm0,54)\cdot10^{-3}$	$-0,52\pm0,23$	$(6,03\pm0,31)\cdot10^{-5}$	0	$(2,72\pm1,48)\cdot10^{-5}$	$(5,18\pm0,65)\cdot10^{-5}$	
2	As	1,62±0,26	0	1,42±0,02	3,85±2,66	0,52±0,08	0	$(1,22\pm0,73)\cdot10^{-4}$	$(8,89\pm0,73)\cdot10^{-5}$	
3	Pb	0	110,77±61,77	_	_	0	0	$(2,17\pm1,24)\cdot10^{-4}$	0	
4	S	_	_	_	_	9,05±2,81	0,49±0,45	_	_	
5	Ni	0	5,65±2,62	5,98±0,55	14,61±9,13	0,54±0,42	1,95±0,91	0	0 *(8,32±7,08)·10 ⁻⁵	
6	Ag	1,94±0,77	0,0041±0,0039	-	_	7,71±1,37	0	$(1,35\pm0,99)\cdot10^{-3}$	0	
* При	* При содержании никеля в электролите свыше 11,5 г/дм ³ .									

дуктах электролиза. На переход мышьяка в шлам не оказывает существенного влияния его количество в анодах. Часть мышьяка из анодов переходит в раствор, и его концентрация в растворе увеличивается с ростом содержания в анодах ($b_{a-p} > 0$).

Загрязнение катодной меди висмутом и мышьяком происходит за счет окклюзии электролита и взвешенных частиц анодного шлама в катодный осадок. В соответствии с полученными данными повышение концентраций как висмута, так и мышьяка в растворе приводит к увеличению их содержания в катодах ($b_{p-k} > 0$).

Свинец представляет 3-ю группу примесей. Согласно результатам элементного анализа, его концентрация в растворе намного превосходит предел растворимости сульфата свинца. Следовательно, при анализе проб электролита определяли свинец, который содержался также и во взвешенных частицах шлама. Как показано в таблице и на рис. 1, количество свинца в шламе увеличивается пропорционально его концентрации в аноде. Линейное увеличение концентрации примеси в приемнике наблюдали при переходе свинца из анода в шлам (см. рис. 1). Однако содержание взвешенных частиц шлама в электролите уменьшается с ростом концентрации свинца в шламе. Коэффициент парной корреляции между этими величинами отрицательный и равен -0,54±0,28. Было установлено, что свинец попадает в катод с частицами шла-



Рис. 1. Связь между концентрацией свинца в шламах и его содержанием в анодах

Угловой коэффициент значим с 80 %-ным уровнем доверительной вероятности

Fig. 1. Relationship between lead concentration in slimes and lead content in anodes

Slope ratio is significant with 80 % confidence level

ма [5]. При этом неизменная концентрация свинца в катодах обусловлена обратной зависимостью между его содержанием в частицах шлама и количеством взвешенного шлама.

Сера, как и свинец, составляет отдельную группу. Она является компонентом электролита и может попасть в катоды как примесь за счет окклюзии либо электролита, либо частиц шлама, ее содержащих. Оказалось, что ее концентрация в катодном металле растет вместе с ее содержанием в шламе ($b_{\text{ш-к}} > 0$), хотя и с большим разбросом данных. При проверке корреляции между концентрацией взвешенного шлама с учетом содержащейся в нем серы и количеством серы в катоде было установлено, что коэффициент корреляции статистически незначим (-0,04±0,39). По-видимому, сера попадает в катод из электролита. В этом случае важным фактором, способствующим уменьшению ее содержания в катодах, является тщательная их отмывка после выгрузки. Другой причиной попадания серы в катоды является использование в качестве поверхностно-активной добавки тиомочевины. К сожалению, по результатам настоящего исследования установить преимущественный путь попадания серы невозможно.

Полные сведения по распределению между продуктами электролиза получены для никеля. Он входит в 5-ю группу и является более электроотрицательным металлом, чем медь. Его концентрация в растворе ожидаемо растет при увеличении его содержания в аноде. Коэффициент *a*_{a-p} существенно отличается от нуля, поскольку в электролите изначально присутствуют ионы никеля. Несмотря на то, что потенциал растворения никеля значительно отрицательнее анодного потенциала меди, он частично переходит в шлам в виде нерастворимых соединений [15]. Поэтому доля никеля в катодном металле растет пропорционально увеличению его концентрации в шламе. На зависимости содержания никеля в катоде от его количества в электролите (рис. 2) наблюдается излом при концентрации в растворе ~11,5 г/дм³. Начиная с этой величины содержание примеси в катоде растет пропорционально концентрации никеля в растворе. Поскольку разряд ионов никеля на катоде исключен, то связь между количеством никеля в катоде и его концентрацией в растворе обусловлена только окклюзией раствора электролита. Повышенное содержание никеля в катодах, как и серы, может наблюдаться при недостаточном качестве отмывки.

Отсутствие значимой связи между концентрациями компонентов в источнике и приемнике характерно для перехода целого ряда элементов (свинца, железа, сурьмы, цинка) из раствора электролита в катод. Это явление обусловлено, во-первых, малой концентрацией примеси (как правило, на пороге определения), а во-вторых, стохастической природой путей попадания примесей в приемник. На рис. 3 представлены данные по соотношению содержаний цинка в электролите и катоде. Хотя потенциал растворения цинка отрицательнее основного металла анода — меди, он, тем не менее, в значительных количествах обнаруживается в шламе, а затем при его окклюзии попадает в катод. По термодинамическим представлениям цинк не



Рис. 2. Изменение характера зависимости содержания никеля в катоде от его концентрации в растворе Коэффициенты уравнений регрессии приведены в таблице

Fig. 2. Change in the nature of the dependence of nickel concentration in the cathode on nickel concentration in the solution

Table shows regression equation coefficients



Рис. 3. Связь между концентрацией цинка в растворе и его содержанием в катодах

Fig. 3. Relationship between zinc concentration in the solution and zinc content in cathodes

должен разряжаться на катоде, он, как и следовало ожидать, накапливается в растворе электролита.

Серебро является примесью 6-й группы. Согласно результатам регрессионного анализа, оно переходит в шлам, и его концентрация в шламе растет по мере увеличения содержания в анодах. Интерес представляет тот факт, что серебро обнаружено в растворе (в виде ионов и в частицах взвешенного шлама) и катодах, но его концентрация не зависит от содержания в источнике. Причина этого, по всей вероятности, связана с тем, что серебро попадает в катоды не за счет окклюзии раствора, а за счет разряда ионов серебра. Количество ионов серебра вблизи катодов мало, но поддерживается всегда постоянным вследствие диссоциации труднорастворимых соединений серебра, содержащихся в частицах взвешенного шлама.

Результаты статистического анализа позволили сделать вывод, что возможны 4 основные схемы (рис. 4), иллюстрирующие связь между концентрациями примесей в различных технологических средах электролизера.

Концентрация примеси в приемнике линейно зависит от ее содержания в источнике (рис. 4, *a*), если перенос вещества осуществляется по механизму диффузии и/или миграции. Некоторые



Рис. 4. Различные схемы, иллюстрирующие связь между концентрациями примесей в продукте-источнике и продукте-приемнике

a – пропорциональная зависимость; δ – отсутствие зависимости;

в – наличие предельной концентрации в приемнике;

наличие пороговой концентрации в источнике

Fig. 4. Various diagrams illustrating the relationship between impurity concentrations in the source product and receiver product

a – proportionality; δ – no dependence; a – limit concentration in receiver; e – threshold concentration in source

примеси могут находиться в источнике в нескольких формах, например в твердой (плохо растворимое вещество) и ионной, определяемой пределом растворимости. При этом если суммарное содержание примеси в источнике растет, а в приемник переходит только ионная составляющая, то концентрация примеси в приемнике не будет зависеть от общего количества этого вещества в источнике. Таким образом, изменение концентрации примеси в источнике может не влиять на ее содержание в приемнике (рис. 4, δ).

Возможны также комбинации указанных вариантов. Например, первоначально концентрация примеси в приемнике не зависит от ее содержания в источнике, но при достижении им определенного предела механизм перехода примеси в приемник меняется, и ее концентрация в продукте становится зависимой от концентрации в источнике (рис. 4, e). Наконец, можно представить ситуацию, когда доля примеси в продукте растет по мере увеличения содержания этого компонента в источнике до тех пор, пока не достигнет предела насыщения в приемнике. После этого рост концентрации примеси в источнике не будет приводить к ее симбатному увеличению в приемнике (рис. 4, e).

Указанные схемы отражают только принципиальный характер, а не реальный вид связи. Например, зависимость, представленная на рис. 4, *a*, может быть и нелинейной, но обязательно возрастающей.

Полученные в результате статистического анализа данных зависимости между содержанием примесей в разных технологических средах можно использовать для выработки мер по поддержанию необходимой концентрации компонентов в продуктах электролиза. В частности, уменьшение содержания одних примесей в катоде может быть достигнуто за счет снижения их концентрации в анодах, а в случае других примесей это не приведет к положительным результатам, несмотря на затраты по очистке исходного продукта.

Схематические изображения связи между концентрациями примеси в источнике и приемнике на рис. 4, б и в не отражают очевидного факта, что при нулевом содержании примеси в источнике ее не должно быть и в приемнике. Это можно объяснить тем, что при экспериментальном определении концентрации примеси до достижения порогового значения, обусловленного чувствительностью метода, эта примесь в приемнике не обнаруживается. Например, содержание примеси в катоде, обусловленное попаданием частиц шлама, не фиксируется до тех пор, пока концентрация взвешенных частиц шлама в растворе мала, и чувствительность анализа катодного металла не позволяет обнаружить эту примесь при ненулевой концентрации взвешенного шлама в растворе. Этот пример иллюстрирует возможность экстраполяционной зависимости концентрации в приемнике на ненулевую концентрацию в источнике.

Заключение

Анализ содержания примесей в продуктах электролиза непосредственно в условиях реального производства показал, что аккумулирование примесей происходит не столько за счет химических и электрохимических реакций, сколько вследствие окклюзии взвешенных частиц шлама и неполного удаления электролита с поверхности товарных катодов.

Совершенствование технологии электролитического рафинирования меди должно быть направлено на разработку мероприятий, исключающих окклюзию примесей в катодный осадок, в частности на поиск поверхностно-активных веществ, которые бы способствовали предотвращению адсорбции шлама на поверхности катодов, а также обеспечение эффективной отмывки от следов электролита. Важно, чтобы поверхностноактивные вещества позволяли получать катоды с низкой шероховатостью поверхности, что также приведет к уменьшению адсорбции и загрязнению металла примесями.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

Acknowledgments: This work is performed in the frame of the State Assignment number 075-03-2020-582/1 dated 18.02.2020 (the theme number 0836-2020-0037).

Литература/References

- ГОСТ 859-2014. Медь. Марки. Введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015.
 GOST 859-2014. Copper. Grades. Introduced on 2015-07-01. Moscow: Standartinform, 2015 (In Russ.).
- Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.
 Baimakov Yu.V., Zhurin A.I. Electrolysis in hydrometallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).

 Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Жуков В.П., Смирнов Б.Н. Анодная и катодная медь. Челябинск: Юж.-Ур. кн. изд-во, 2001.

Vol'khin A.I., Eliseev E.I., Zhukov V.P., Smirnov B.N. Anode and cathode copper. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skoe knizhnoe izdatel'stvo, 2001 (In Russ.).

- Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper (5-th Ed.). Elsevier, 2011. P. 251–280. DOI: 10.1016/B978-0-08-096789-9. 10014-9.
- Дёмин И.П., Рудой В.М., Останин Н.И., Плеханов К.А. Анализ путей попадания примесей в катодную медь в практике электролитического рафинирования. Цветные металлы. 2002. No. 5. C. 23–28.

Demin I.P., Rudoy V.M., Ostanin N.I., Plekhanov K.A. Analysis of the ways of ingress of impurities into the cathode copper in the practice of electrolytic refining. *Tsvetnye metally*. 2002. No. 5. P. 23–28 (In Russ.).

- Rudoy V.M., Ostanin N.I., Zaikov Yu.P., Demin I.P., Ashikhin V.V. The new approach to a choice of surfactants for electrorefining copper. In: Proc. Eur. Metal. Conf. EMC (18–21 Sept. 2005). Dresden, Germany, 2005. Vol. 1. P. 153–164.
- Noguchi F., Iida N., Nakamura T., Ueda Y. Behaviour of anode impurities in copper electrorefining. *Metal. Rev. MMIJ*. 1992. Vol. 8. No. 2. P. 83–98.
- Möller C.A., Bayanmunkh M., Friedrich B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour. Pt. 3: Elemental distribution. World of Metallurgy (ERZMETALL). 2009. Vol. 62. No. 2. P. 70–80.
- Zeng W., Wang S., Free M.L. Experimental and simulation studies of electrolyte flow and slime particle transport in a pilot scale copper electrorefining cell. J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. No. 5. P. E111–E122. DOI: 10.1149/2.0181605jes.
- Möller C.A., Bayanmunkh M., Friedrich B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour. Pt. 2: Anode dissolution behaviour and anode sludge generation. *World of Metallurgy (ERZMETALL)*. 2009. Vol. 62. No. 1. P. 6–16.
- Zeng W., Free M.L., Wang S. Studies of anode slime sintering/coalescence and its effects on anode slime adhesion and cathode purity in copper electrorefining. J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. No. 2. P. E14–E31. DOI: 10.1149/2.0681602jes.
- 12. Zeng W., Free M.L., Werner J., Wang S. Simulation and validation studies of impurity particle behavior in copper

electrorefining. *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. No. 14. P. E338–E352. DOI: 10.1149/2.0561514jes.

- Zeng W., Werner J., Free M.L. Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrorefining. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 156. P. 232–238. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.06.005.
- Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana De Cobre. *Metall. Mater. Trans. B.* 2005. Vol. 36. No. 2. P. 229–240. DOI: 10.1007/ s11663-005-0024-1.
- Chen T.T., Dutrizac J.E. A Mineralogical overview of the behavior of nickel during copper electrorefining. *Metall. Mater. Trans. B.* 1990. Vol. 21. No. 2. P. 229–238. DOI: 10.1007/BF02664190.
- Moats M.S., Wang S., Kim D. A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. In: T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization (11–15 March 2012). Orlando, Florida, USA, 2012. P. 3–21. DOI: 10.1002/9781118364833.ch1.
- Bounoughaz M., Manzini M., Ghali E. Behaviour of copper anodes containing oxygen, silver and selenium impurities during electro-refining. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1995. Vol. 34. No. 1. P. 21–26. DOI: 10.1016/0008-4433(94)00014-B.
- Wang S. Impurity control and removal in copper tankhouse operations. *JOM*. 2004. Vol. 56. No. 7. P. 34–37. DOI: 10.1007/s11837-004-0089-3.
- Gu Z.H., Chen J., Fahidy T.Z. A study of anodic slime behavior in the electrorefining of copper. Hydrometallurgy. 1995. Vol. 37. No. 2. P. 149–167. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00044-4.
- Wang X., Chen Q., Yin Z., Wang M., Xiao B., Zhang F. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining. *Hydrometallur*gy. 2011. Vol. 105. No. 3-4. P. 355–358. DOI: 10.1016/j. hydromet.2010.10.004.
- Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogy of copper electrorefining. JOM. 1990. Vol. 42. No. 8. P. 39–44. DOI: 10.1007/BF03221053.
- Jafari S., Kiviluoma M., Kalliomäki T., Klindtworth E., Arif Tirto Ajia, Aromaa J., Wilson B.P., Lundströma M. Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining. Int. J. Miner. Process. 2017. Vol. 168. No. 10. P. 109–115. DOI: 10.1016/j. minpro.2017.09.016.

УДК: 669.849: 669.018.44: 669.24

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31

КИНЕТИКА СЕРНО-КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРСПЛАВОВ

© 2021 г. И.Е. Тарганов, И.Д. Трошкина

Российский химико-технологический университет (РХТУ) им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.05.21 г., доработана 26.06.21 г., подписана в печать 24.06.21 г.

Аннотация: В агитационном режиме изучена кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля – основного компонента шлифотходов Re-содержащего жаропрочного суперсплава ЖС-32ВИ, образующихся при механической обработке изделий и содержащих примеси абразивного материала, масел, керамики и другие загрязняющие вещества, с концентрированием тугоплавких металлов в твердом остатке. Содержание никеля составляет 60 %, а кроме него, в шлифотходах присутствуют и другие металлы, такие как рений, хром, кобальт, вольфрам, тантал, молибден, гафний, титан и алюминий. Процесс выщелачивания никеля из отходов раствором серной кислоты осуществляли в термостатированной ячейке при повышенной температуре (55-85 °C), соотношении фаз отходы : 3 М раствор H₂SO₄, равном 1 г : 10 мл, и скорости перемешивания – 200 мин⁻¹. Для изучения кинетики использовали фракцию -0,071 мм с наибольшим выходом (49,2 мас.%) в составе шлифотходов. Получены кинетические кривые выщелачивания никеля из отходов, имеющие выпуклый характер. Установлено, что при изменении температуры от 55 до 85 °С время до прекращения выщелачивания уменьшается с 220 до 140 мин, а извлечение никеля из раствора увеличивается от 45 до 99 %. Данные полученных кинетических кривых линеаризированы по уравнениям «сжимающейся сферы», Гистлинга-Броунштейна и Казеева-Ерофеева (последнее наиболее пригодно для описания). С учетом оценки коэффициентов корреляции анаморфоз установлено, что выщелачивание никеля из шлифотходов лимитирует химическая реакция и процесс протекает в кинетической области реагирования. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная с использованием уравнения Аррениуса и констант скоростей, полученных при обработке линеаризованных кинетических кривых по модели «сжимающейся сферы», составила 47,5±0,5 кДж/моль. Такое ее значение подтверждает протекание процесса в кинетической области, интенсифицировать процесс в которой можно повышением температуры его проведения.

Ключевые слова: кинетика, шлифотходы, суперсплавы, никель, рений, выщелачивание, серная кислота, кинетические уравнения, кинетические коэффициенты.

Тарганов И.Е. – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). E-mail: itarganov@muctr.ru.

Трошкина И.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: tid@muctr.ru, obanl@yandex.ru.

Для цитирования: *Тарганов И.Е., Трошкина И.Д.* Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 4. C. 24–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31.

Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-containing superalloys

I.E. Targanov, I.D. Troshkina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Received 14.05.2021, revised 26.06.2021, accepted for publication 24.06.2021

Abstract: The paper studies the kinetics of sulfuric acid leaching of nickel, the main component of grinding waste of ZhS-32VI rheniumcontaining heat-resistant superalloy formed during mechanical processing of products and containing such impurities as abrasive materials, oils, ceramics and other contaminants with refractory metal concentration in a solid residue, in agitation mode. The nickel content is 60 %. In addition to nickel, grinding waste contains other metals such as rhenium, chromium, cobalt, tungsten, tantalum, molybdenum, hafnium, titanium, and aluminum. The process of nickel leaching from waste with a sulfuric acid solution was carried out in a thermostated cell at an elevated temperature (55–85 °C), waste : 3 M H₂SO₄ solution phase ratio of 1 g : 10 ml, and stirring rate of 200 min⁻¹. Kinetics was studied using a fraction of -0.071 mm with the highest yield (49.2 wt.%) in grinding waste. Convex kinetic curves of nickel leaching from waste were obtained. It was found that when the temperature changes from 55 to 85 °C, the time until leaching stops decreases from 220 to 140 min, and nickel recovery from the solution increases from 45 to 99 %. The data of the obtained kinetic curves were linearized according to the «contracting sphere» equation, Gistling–Braunstein and Kazeev–Erofeev equations (the latter is most suitable for description). Taking into account the assessment of anamorphosis correlation coefficients, it was found that nickel leaching from grinding waste is limited by the chemical reaction, and the process proceeds in the kinetic region of the reaction. The apparent activation energy calculated using the Arrhenius equation and rate constants obtained by processing linearized kinetic curves according to the «contracting sphere» model, was 47.5 ± 0.5 kJ/mol. This value confirms the course of the process in the kinetic region where the process can be intensified by increasing its temperature.

Keywords: kinetics, grinding waste, superalloys, nickel, rhenium, leaching, sulfuric acid, kinetic equations, kinetic coefficients.

Targanov I.E. – Postgraduate student, Department of technology of rare elements and nanomaterials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9). E-mail: itarganov@muctr.ru.

Troshkina I.D. – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of technology of rare elements and nanomaterials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: tid@muctr.ru, oban1@yandex.ru.

For citation: *Targanov I.E., Troshkina I.D.* Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 24–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31.

Рений — один из наиболее эффективных легирующих компонентов суперсплавов [1—9], для получения которых используется более 80 % этого металла [9, 10]. Многокомпонентные Re-содержащие сплавы 5-го поколения содержат ряд ценных редких и цветных металлов, таких как никель, хром, кобальт, вольфрам, тантал, молибден, гафний, титан, алюминий и рутений [9—11].

Рений извлекают попутно, в основном из сульфидных молибденовых и медных руд, извлечение его из отходов жаропрочных сплавов, в которых содержание Re достигает 3—6 %, делает их весьма перспективным дополнительным источником этого металла [1—3, 5, 6, 8, 9, 12—16].

Обязательным требованием к технологиям утилизации отходов сплавов является комплексность переработки [1—3, 6, 12, 16]. Отходы суперсплавов на основе никеля — металла, широко применяемого в настоящее время как основы суперсплавов рения, можно рассматривать как дополнительный источник Ni, Re и др. В промышленности никелевые отходы, представляющие опасность для окружающей среды, образуются при первичной переработке (в процессе формования) и изготовлении изделий из нержавеющей стали и специальных сплавов. Их подвергают переработке, как и первичный никель, путем измельчения, плавления, рафинирования и литья [17].

Отходы нержавеющей и высокопрочной сталей и специальных сплавов используются на предприятиях, производящих эти материалы. Основная часть отходов металлического никеля, полученных при плавлении, рафинировании и литье цветных металлов, возвращается на сталеплавильные и литейные заводы. При производстве и переработке нержавеющих и легированных сталей выход никеля в среднем не превышает 60 %, а для сплавов с высоким его содержанием — всего лишь 20 % [17].

Рециркуляция отходов производства внутри одного и того же завода приводит к минимизации потерь никеля, однако вне предприятия они могут доходить до 30 % и более. Изготовление изделий из жаропрочных сплавов с высоким содержанием Ni технически затруднительно, поэтому отходы этих сплавов утилизируют в тех случаях, когда известен точный состав, что позволяет использовать их непосредственно в качестве сплава. В противном случае отходы подвергают переработке с целью выделения содержащихся в них компонентов в виде, пригодном для повторного использования [17].

Разрабатываемые современные методы выделения рения из отходов предполагают повышение чистоты и увеличение ассортимента его соединений по сравнению с производством из первичного сырья [3, 12, 18] и имеют преимущества с точки зрения энергосбережения и охраны окружающей среды.

Пирометаллургические способы переработки отходов жаропрочных сплавов [3, 4, 6, 12—14, 16, 18] сложны и дороги в обслуживании, имеют ряд недостатков, включая выбросы газов, высокий спрос на энергию, низкую чистоту конечного продукта и значительные потери (до 20 %) легирующих элементов в ходе переплавки [9, 12, 19].

Гидрометаллургические процессы как альтернатива пирометаллургическим считаются более экологичными и менее энергоемкими [20]. Как правило, гидрометаллургические способы выделения рения и других металлов включают щелочное или кислотное выщелачивание, часто в присутствии окислителя [3, 12, 13, 15, 16, 18—23], и/или электрохимическое разложение лома или отходов [23—27] с последующим разделением элементов путем экстракции, сорбции и осаждения [3, 12, 13]. Один из основных недостатков использования гидрометаллургических методов для извлечения Re и Ni из жаропрочных сплавов — длительное время, необходимое для растворения рения. Это связано с монокристаллической природой суперсплава в сочетании с большими трудностями измельчения крупнокусковых отходов.

Данные по кинетике выщелачивания ограничены. Авторами [9] изучена кинетика выщелачивания рения и других металлов — компонентов мелкоизмельченной фракции жаропрочного сплава CMSX-4 — царской водкой (100 %). Показано, что в течение 480 мин процесс выщелачивания лимитирует стадия химической реакции, а после этого времени (до 3000 мин) — диффузия через слой продукта.

К одному из видов отходов относятся образующиеся при полировании изделий из жаропрочных сплавов порошкообразные отходы, содержащие остатки абразивного материала, масел и другие загрязняющие компоненты. В отличие от переработки других видов отходов, требующих предварительной затратной подготовки — измельчения, для шлифотходов пригодны гидрометаллургические методы.

Авторами [21, 29] предложены два варианта кислотного вскрытия шлифотходов:

 перевод основы сплава в раствор с концентрированием рения в остатке с последующей его переработкой путем высокотемпературной окислительной отгонки гептаоксида рения;

— окислительное растворение с переводом в раствор как основы сплава, так и рения с селективным извлечением последнего жидкостной экстракцией вторичным октиловым спиртом.

При растворении основы сплава ЖС-32 использованы растворы соляной и серной кислот (2— 5 моль/дм³). Процесс осуществляли при соотношении твердой и жидкой фаз 1:15, температуре 80 °С и времени 3—6 ч. Данные по кинетике растворения основы отходов сплава авторы не приводят.

Предварительное извлечение никеля из шлифотходов, а затем рения и других металлов из образующегося кека может существенно снизить общие расходы на извлечение и разделение металлов.

Таким образом, цель настоящей работы — изучение кинетики серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов Re-содержащего суперсплава ЖС-32ВИ.

Методика экспериментов

Объектом исследования являлись шлифотходы суперсплава ЖС32-ВИ следующего состава, мас.%:

Re 4,6	Nb1,6
Со9,0	Mo 1,0
W8,5	C0,15
A15,9	В0,02
Cr4,9	Ce 0,025
Та 4,0	Ni 60,0

Их гранулометрический состав представлен в табл. 1.

В работе использовали фракцию шлифотходов с классом крупности –0,071 мм, имеющую наибольший выход (49,2 мас.%). Содержание никеля в этой фракции составляло 60 %, рения – 4,6 %.

Хотя электрохимический метод — один из наиболее эффективных способов переработки отходов жаропрочных Re-содержащих суперсплавов, для порошкообразных шлифотходов целесообразно использовать реагентное растворение, так как размер их фракций может оказать положительное влияние на кинетику перехода в раствор основы шлифотходов суперсплава ЖС32-ВИ — никеля.

Кинетику взаимодействия шлифотходов с раствором серной кислоты изучали в агитационном режиме в термостатируемом реакторе в течение выбранного времени при температурах 55, 65, 75 и 85 °С. Навеску шлифотходов контактировали с раствором кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз T : X = 1 : 10 (г : мл). Скорость пе-

Таблица 1. Гранулометрический состав шлифотходов суперсплава ЖС32-ВИ

Table 1. Grain	size distribution	ZhS-32VI	superalloy
grinding waste			

Класс крупности, мм	Выход, мас.%
+2	3,1
-2+1,2	0,7
-1,2+1	2,0
-1+0,5	1,1
-0,5+0,1	24,7
-0,1+0,071	19,2
-0,071	49,2

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 2021 • Vol. 27 • № 4

ремешивания (200 мин⁻¹) выбрана с учетом того, чтобы частицы шлифотходов находились во взвешенном состоянии и интенсивно перемешивались при сохранении обтекания их раствором. Через определенные промежутки времени проводили отбор проб раствора и анализировали их на содержание Ni титриметрическим методом с использованием трилона Б [30]. Концентрация 3M раствора H_2SO_4 выбрана с учетом теоретического расчета расходуемой на растворение составляющих сплав металлов кислоты по уравнениям реакций с теми компонентами сплава, которые, по литературным данным, реагируют с ней с коэффициентом избытка 1,33.

Извлечение никеля в раствор вычисляли по уравнению

$$\alpha = \frac{C_{\rm Ni}V_{\rm p-p}}{\omega_{\rm Ni}M_{\rm u}} \cdot 100 \%,$$

где $C_{\rm Ni}$ — концентрация никеля в текущий момент времени, г/л; $V_{\rm p-p}$ — объем раствора, л; $\omega_{\rm Ni}$ — массовая доля никеля в шлифотходах, $M_{\rm H}$ — масса навески, г.

Результаты и их обсуждение

По методике, описанной выше, получены кинетические кривые выщелачивания никеля при разных температурах в координатах $\alpha - \tau$ (рис. 1). Из представленных данных следует, что температура оказывает сильное влияние на процесс выщелачивания: при ее изменении от 55 до 85 °C время до прекращения выщелачивания уменьшается с



Рис. 1. Зависимость извлечения Ni в раствор от времени

t, °C: 55 (1), 65 (2), 75 (3), 85 (4)

Fig. 1. Dependence of Ni recovery into the solution on time *t*, °C: 55 (*1*), 65 (*2*), 75 (*3*), 85 (*4*)

220 до 140 мин, а извлечение никеля в раствор увеличивается с 45 до 99 %.

Скорость выщелачивания, как и любого гетерогенного процесса, определяется скоростью диффузионного массопереноса и скоростью химической реакции. Процесс включает следующие основные стадии:

 диффузионный перенос реагента из объема раствора к поверхности твердой фазы через слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой частице, — внешний диффузионный слой;

2) диффузионный перенос реагента через слой твердого продукта реакции или внутри пор твердой фазы — внутренний диффузионный слой;

 химическая реакция на поверхности выщелачиваемого вещества;

4) диффузионный перенос растворенного вещества от поверхности реакции к контурной поверхности частицы через слой твердого продукта реакции или внутри пор;

5) диффузионный перенос растворенного вещества через слой жидкости, прилегающий к твердой частице, в объем раствора.

При взаимодействии никеля с раствором серной кислоты по реакции

$$Me + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2$$

происходит выделение водорода. Образующиеся пузырьки могут, с одной стороны, блокировать часть поверхности частиц, а с другой, вследствие их роста, отрыва и всплытия, способствовать перемешиванию раствора серной кислоты вблизи поверхности и интенсифицировать процесс внешнего массообмена. Стадии 1 и 5 при выбранной скорости перемешивания с учетом газовыделения могут быть исключены из рассмотрения.

Для оценки определяющей скорость стадии выщелачивания никеля из шлифотходов обработку кинетических данных проводили с использованием уравнений, описывающих процессы, протекающие в кинетической и диффузионной областях реагирования.

Модель «сжимающейся сферы» описывает процесс выщелачивания, когда реакция протекает на поверхности сферического твердого тела, которое теряет массу и уменьшается в размере в ходе реакции, с образованием нерастворенного пористого слоя продукта. Уравнение «сжимающейся сферы» — так называемое уравнение Грея—Веддингтона [31], хорошо описывающее процессы, протекающие в кинетической области реагирования, имеет следующий вид:

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau,$$

где α — извлечение, доли ед.; k — константа скорости реакции, мин⁻¹; τ — время, мин.

Это уравнение позволяет с хорошим приближением обрабатывать кинетические данные, когда толщина образовавшегося твердого продукта растет в течение времени реакции, но не оказывает влияния на ее диффузионную составляющую [10].

Линеаризацию кинетических кривых выщелачивания никеля из шлифотходов, полученных при разных температурах (рис. 1), по уравнению «сжимающейся сферы» отражает рис. 2.



Рис. 2. Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов по уравнению «сжимающейся сферы» *t*, °C: 55 (*1*), 65 (*2*), 75 (*3*), 85 (*4*)

Fig. 2. Kinetic data linearization for nickel leaching from grinding waste according to the «contracting sphere» equation

t, °C: 55 (1), 65 (2), 75 (3), 85 (4)

Константы скорости выщелачивания, полученные при обработке экспериментальных кинетических данных (табл. 2), использовали для расчета кажущейся энергии активации (E_a) по уравнению Аррениуса. В интервале температур 328—358 К она составила 47,5±0,5 кДж/моль.

Уравнением «сжимающейся сферы» можно удовлетворительно описывать экспериментально полученные кинетические данные при условии отсутствия существенного влияния образующегося слоя твердого продукта реакции на диффузионную составляющую процесса. В случае образования плотного непористого слоя продукта используют уравнение Гистлинга—Броунштейна [31, 32]:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau.$$

Линеаризованные кинетические данные по выщелачиванию никеля из шлифотходов в координатах $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} - \tau$ представлены на рис. 3.

Константы скоростей реакций (k), рассчитанные по уравнению Гистлинга—Броунштейна, также приведены в табл. 2. Исходя из значений коэффициентов корреляции (R^2) можно констатировать, что уравнение «сжимающейся сферы» более адекватно описывает процесс выщелачивания никеля, входящего в состав суперсплава. Следовательно, образование твердого слоя продукта не приводит к существенному диффузионному торможению.

Применение обобщенного кинетического уравнения Казеева—Ерофеева позволяет выявить лимитирующую стадию процесса, оценивая значения показателя *n* в уравнении

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где *k* и *n* — кинетические параметры. В физическом смысле это уравнение представляет собой

Таблица 2. Кинетические характеристики выщелачивания никеля из шлифотходов, полученные при использовании различных моделей

t, °C	Уравнение «сжимающейся сферы» $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$		Уравнение Гистлин 1 – $^{2}/_{3}\alpha$ – (1 -	га–Броунштейна – α) ^{2/3} = <i>k</i> τ	Уравнение Казеева-Ерофеева $\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln\tau + \ln(k_{\tau})$		
	$k \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	<i>R</i> ²	$k \cdot 10^4$, мин ⁻¹	<i>R</i> ²	п	<i>R</i> ²	
55	0,9	0,9274	2	0,8143	1,24	0,9753	
65	1,4	0,9760	4	0,9029	1,28	0,9779	
75	2,6	0,9591	11	0,9018	2,00	0,9635	
85	3,7	0,9428	2	0,8054	1,05	0,9574	

Table 2. Kinetic properties of nickel leaching from grinding waste obtained using different models

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 2021 • Vol. 27 • № 4

функцию вероятности степени превращения как в топохимических реакциях, так и в реакциях иной природы. В дважды логарифмированном виде оно линеаризуется следующим образом:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n\ln\tau + \ln(k_{\tau}).$$

Кинетические данные выщелачивания никеля из шлифотходов в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \tau$ представлены на рис. 4.



Рис. 3. Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов по уравнению Гистлинга–Броунштейна *t*, °C: 55 (*1*), 65 (*2*), 75 (*3*), 85 (*4*)

Fig. 3. Kinetic data linearization for nickel leaching from grinding waste according to the Gistling–Braunstein equation

t, °C: 55 (1), 65 (2), 75 (3), 85 (4)





Fig. 4. Kinetic data linearization for nickel leaching from grinding waste according to the Kazeev–Erofeev equation

t, °C: 55 (1), 65 (2), 75 (3), 85 (4)

Значения коэффициента *n* при температурах 55, 65, 75 и 85 °С, составили 1,25, 1,28, 2,00 и 1,05 соответственно. Поскольку во всех случаях они превышают 1, процесс выщелачивания контролируется химической реакцией. Этот факт наряду с величиной кажущейся энергии активации, рассчитанной по температурным коэффициентам констант скоростей при линеаризации кинетических данных по уравнению «сжимающейся сферы», свидетельствует о значительной роли кинетической области реагирования.

Для оценки поведения рения при переработке шлифотходов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определяли его содержание в кеке, полученном после серно-кислотного выщелачивания при t = 85 °C, которое составило 4,6 %, что позволяет утверждать об отсутствии перехода рения в раствор и возможности разделения Re и Ni на этой стадии. При этом содержание никеля в кеке составило 0,0605 %, что соответствует его извлечению по твердой фазе 90 %.

Заключение

В результате экспериментального исследования кинетики процесса выщелачивания никеля из шлифотходов Re-содержащих суперсплавов (фракция – 0,071 мм) получены кинетические данные, свидетельствующие о том, что в выбранных условиях проведения процесса при изменении температуры от 55 до 85 °C время до его прекращения уменьшается с 220 до 140 мин, а извлечение никеля в раствор увеличивается от 45 до 99 %.

Обработка этих данных с использованием уравнений «сжимающейся сферы», Гистлинга-Броунштейна и Казеева-Ерофеева с оценкой коэффициентов корреляции показала, что процесс протекает в кинетической области, контролируется химической реакцией и практически не тормозится диффузией через твердый слой продукта реакции. Уравнение Казеева-Ерофеева лучше других описывает полученные данные. Кажущаяся энергия активации, рассчитанная с помощью линеаризации кинетических кривых по модели «сжимающейся сферы» с использованием уравнения Аррениуса, составила 47,5±0,5 кДж/моль, что подтверждает протекание процесса в кинетической области, и интенсифицировать его можно повышением температуры.

При извлечении никеля сернокислыми раство-

рами из шлифотходов рений остается в кеке. Селективное отделение никеля (в количестве 60 % от общей массы шлифотходов) может существенно снизить суммарные расходы на извлечение и разделение этих металлов.

Литература/References

- Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А., Нарский А.Р. Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов. Вопросы материаловедения. 2020. No. 4(104). С. 64—78. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-104-4-64-78. Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhny M.Yu., Surova V.A., Narskiy A.R. Prospects for the creation of high-temperature heat-resistant alloys based on refractory matrices and natural composites. Voprosy materialove-
- Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Елютин Е.С. Рений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газотурбинных двигателей. Авиационные материалы и технологии. 2014. No. S5. C. 5—16.

deniya. 2020. No. 4 (104). P. 64-78 (In Russ.).

Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Elyutin E.S. Rhenium in monocrystalline heat-resistant nickel alloys for gas turbine engine blades. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2014. No. S5. P. 5–16 (In Russ.).

 Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015.

Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. Rhenium technology. Moscow: LLC «Galleya-Print», 2015 (In Russ.).

- Ryohei Yagi, Toru H. Okabe. Current status and smelting technologies of rhenium. J. Jap. Inst. Met. Mater. 2016. Vol. 80 (6). P. 341–349. DOI: 10.2320/jinstmet.J2016022.
- Cheng Tingyu, Xiong Ning, Peng Kaiyuan, Yang Haibing, Yin Jingchuan. Technology of production and application of rhenium and its alloys. Xiyou jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering. 2009. Vol. 38. No. 2. P. 373–376.
- Bryskin B.D. (Ed.). Proceedings of the International symposium on rhenium and rhenium alloys: TMS Annual Meeting. USA, Orlando (Florida), 1997.
- Anderson C.D., Taylor P.R., Anderson C.G. Extractive metallurgy of rhenium: A review. *Miner. Metal. Process.* 2013. Vol. 30. No. 1. P. 59–73.
- Pollock T.M., Tin S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engine: chemistry, microstructure and properties. J. Propuls. Power. 2006. Vol. 22. No. 2. P. 361–374.

- Mamo S.K., Elie M., Baron M.G., Simons A.M., Gonzalez-Rodriguez J. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes. Separat. Purif. Technol. 2019. Vol. 212. P. 150–160. DOI: 10.1016/j. seppur.2018.11.023.
- USGS Mineral Commodity Yearbook 2021. DOI: 10.3133/mcs2021.
- Каблов Е.Н., Карпов Ю.А., Титов В.И., Карфидова Е.Н., Кудрявцева Г.С., Гундобин Н.В. Определение рения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационно-космической техники. Завод. лаб. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. No. 1. C. 6–12.

Kablov E.N., Karpov Yu.A., Titov V.I., Karfidova E.N., Kudryavtseva G.S., Gundobin N.V. Determination of rhenium and ruthenium in nanostructured heat-resistant nickel alloys for aerospace engineering. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2014. Vol. 80. No. 1. P. 6–12 (In Russ.).

- Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. Kasikov A.G., Petrova A.M. Rhenium recycling. Moscow: RIOR: INFRA-M, 2014 (In Russ.).
- Яковлев М.А. Обзор способов переработки отходов ренийсодержащих сплавов. В сб.: Тр. молодых ученых. Владикавказ: Владикавказский науч. центр РАН, 2004. No. 1. C. 23–29. Yakovlev M.A. Review of methods for processing waste of

rhenium-containing alloys. In: *Trudy molodykh uchenykh*. Vladikavkaz: Vladikavkazskiy nauch. tsentr RAN, 2004. No. 1. P. 23–29 (In Russ.).

- 14. Singh Gaur R.P., Wolfe T.A., Braymiller S.A. Recycling of rhenium-containing wire scrap. Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2015. Vol. 50. P. 79–85.
- Srivastava R.R., Kim M.S., Lee J.C. Novel aqueous processing of the reverted turbine-blade alloy for rhenium recovery. Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. No. 29. P. 8191–8199.
- Mishra B., Anderson C.D., Taylor P.R., Anderson C.G., Apelian D., Blanpain B. CR3 Update: Recycling of strategic metal. JOM. 2012. Vol. 64. No. 4. P. 441–443.
- 17. Ситтие М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. М.: Металлургия, 1985.

Sitting M. Metal and inorganic waste reclaiming. New Jersey: Noyes Data Corp., 1980.

 Крейн О.Е. Отходы рассеянных редких металлов. М.: Металлургия, 1985.

Crane O.E. Waste of scattered rare metals. Moscow: Metallurgiya, 1985 (In Russ.).

- DeBarbadillo J.J. Nickel-based superalloys: physical metallurgy of recycling. *Metall. Trans A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 1983. Vol. 14A. No. 3. P. 329–341.
- Srivastava R.R., Kim M.S., Lee J.C., Iha M.K., Kim B.S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49. No. 14. P. 4671– 4686.
- Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов. Авиационные материалы и технологии. 2012. No. 3 (24). С. 9—13.

Petrova A.M., Kasikov A.G. Rhenium extraction out of wastes after the treatment and service of Ni-base superalloys. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii.* 2012. No. 3 (24). P. 9–13 (In Russ.).

- Guro V.P. Ammonium perrhenate purification and rhenium recovery from heat-resistant rhenium nickel superalloys. In: Proc. of 21-st Inter. Conf. on Metallurgy and Materials – Metal 2012 (Czech Republic, Brno, 23–25 May 2012). URL: www.metal2014.com/files/ proceedings/02/reports/479.pdf.
- Ляпин С.Б., Штырлов П.Ю., Хайтмитов А.А., Гуро В.П., Атакузиев А.А. Получение аммония рениевокислого из отходов сплава Fe—Ni—Re. Горный вестник Узбекистана. 2005. No. 2 (21). С. 105—106.

Lyapin S.B., Shtyrlov P.Yu., Khaytmitov A.A., Guro V.P., Atakuziev A.A. Production of ammonium rhenium acid from Fe–Ni–Re alloy wastes. Gornyy vestnik Uzbekistana. 2005. No. 2 (21). P. 105–106 (In Russ.).

- Krynitz U., Olbrich A., Kummer W., Schloh M. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys: Pat. 5776329 (USA). 1998.
- Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А, Левин А.М., Парецкий В.М. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах. Электрометаллургия. 2010. No. 7. C. 29—33.

Palant A.A., Levchuk O.M., Bryukvin V.A., Levin A.M., Paretskii V.M. Complex electrochemical processing of the metallic wastes from a rhenium-containing nickel superalloy in sulfuric acid electrolytes. *Russ. Metall.* 2011. Vol. 589. P. 589–593. DOI: 10.1134/ S0036029511060176.

26. Левчук О.М., Левин А.М., Брюквин В.А., Трошкина И.Д. Электрохимическая переработка отходов сплава W—Re в щелочных электролитах под действием переменного тока. *Цветные металлы*. 2016. No. 6 (882). C. 80—84. DOI: 10.17580/tsm.2016.06.11.

Levchuk O.M., Levin A.M., Bryukvin V.A., Troshkina I.D. Electrochemical processing of W—Re alloy wastes in alkaline electrolytes under the action of alternating current. *Tsvetnye Metally.* 2016. No. 6 (882). P. 80—84 (In Russ.).

 Чернышева О.В., Дробот Д.В. Варианты электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава. Хим. технология. 2017. Т. 18. No. 1. С. 36—42.

Chernyshova O.V., Drobot D.V. Alternatives of electrochemical processing of rhenium-containing heat-resistant alloy. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2017. No. 1. P. 36–42 (In Russ.).

 Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах. Цветные металлы. 2017. No. 10. С. 69—74. DOI: 10.17580/ tsm.2017.10.08.

Agapova L.Ya., Abisheva Z.S., Kilibaeva S.K., Yakhiyaeva Zh.E. Electrochemical processing of technogenic waste of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys in sulfuric acid solutions. *Tsvetnye Metally*. 2017. No. 10. P. 69–74 (In Russ.).

29. Касиков А.Г., Петрова А.М., Багрова Е.Г. Извлечение рения из шлифотходов жаропрочных сплавов с применением жидкостной экстракции. Цвет. металлургия. 2009. No. 1. С. 15—20. Kasikov A.G., Petrova A.M., Bagrova E.G. Extraction of rhenium from grinding words of heat resistant allows

rhenium from grinding waste of heat-resistant alloys using liquid extraction. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2009. No. 1. P. 15–20 (In Russ.).

- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
 Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Kolpakova I.D. Complexons. Moscow: Khimiya, 1970 (In Russ.).
- Free M.L. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications. NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013. Vol. 1. P. 86–122.
- Гинстлине А.М., Броунштейн Б.И. О кинетике диффузии реакций в сферических частицах. Журн. прикл. химии. 1950. No. 23. С. 1249—1259.
 Ginstling A.M., Brounshtein B.I. Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles. Zhurnal prikladnoj khimii. 1950. No. 23. P. 1249—1259 (In Russ.).

УДК: 621.74 : 669.018.9

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-32-41

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al—Mg—Si Обработкой жидкой фазы Наносекундными электромагнитными импульсами

© 2021 г. В.Б. Деев^{1,2}, Э.Х. Ри³, Е.С. Прусов⁴, М.А. Ермаков³, А.В. Гончаров³

¹ Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

³ Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

⁴ Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

Статья поступила в редакцию 03.12.20 г., доработана 10.12.20 г., подписана в печать 11.05.21 г.

Аннотация: На примере сплава AA 511 системы Al-Mg-Si показано, что облучение алюминиевых расплавов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) приводит к существенному изменению характера структурообразования при кристаллизации. Установлено, что повышение частоты облучения расплавов НЭМИ сопровождается измельчением структурных составляющих сплава и перераспределением в них легирующих элементов. При этом наибольшая степень уменьшения размеров зерен α -твердого раствора и межзеренных включений эвтектической фазы Mg₂Si наблюдается при частоте НЭМИ f = 1000 Гц. Повышение частоты НЭМИ приводит к значительному увеличению концентрации магния в α -твердом растворе и фрагментации межзеренных включений фазы Mg₂Si, которая при облучении расплава с f = 1000 Гц выделяется в форме компактных изолированных включений. Показано, что обработка расплавов НЭМИ приводит к повышению твердости (по Бринеллю) образцов в литом состоянии, а также к увеличению микротвердости зерен α -твердого раствора (с 38,21 HV в исходном состоянии до 61,85 HV после облучения с частотой 1000 Гц). Было сделано предположение, что воздействие импульсного электромагнитного поля приводит к понижению критических значений свободной энергии Гиббса, необходимых для инициации процессов зародышеобразования, и снижению поверхностного натяжения на границах раздела «растущий кристалл – металлический расплав», что обусловливает модифицирующее воздействие на структуру сплава за счет уменьшения критического размера зародышей кристаллизации.

Ключевые слова: литейные алюминиевые сплавы, система Al–Mg–Si, наносекундные электромагнитные импульсы (НЭМИ), кристаллизация, структурообразование, модифицирование структуры.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, профессор факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), гл. науч. сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», профессор кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Е-mail: deev.vb@mail.ru.

Ри Э.Х. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр., зав. кафедрой литейного производства и технологии металлов (ЛПиТМ) Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ) (680035, г. Хабаровск, ул.Тихоокеанская, 136). E-mail: erikri999@mail.ru.

Прусов Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Ермаков М.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр., доцент кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: ermakovma@yandex.ru.

Гончаров А.В. – канд. техн. наук, науч. сотр., доцент кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: gonchcom@mail.ru.

Для цитирования: Деев В.Б., Ри Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Гончаров А.В. Модифицирование литейных алюминиевых сплавов системы Al–Mg–Si обработкой жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. С. 32–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-32-41.

Modification of Al-Mg-Si casting aluminum alloys by liquid phase processing with nanosecond electromagnetic pulses

V.B. Deev^{1,2}, E.Kh. Ri³, E.S. Prusov⁴, M.A. Ermakov³, A.V. Goncharov³

¹Wuhan Textile University, Wuhan, China

² National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

³ Pacific National University, Khabarovsk, Russia

⁴ Vladimir State University n.a. A. and N. Stoletovs, Vladimir, Russia

Received 03.12.2020, revised 10.12.2020, accepted for publication 11.05.2021

Abstract: The AA 511 alloy of the Al-Mg-Si system was used as an example to demonstrate that aluminum melt irradiation with nanosecond electromagnetic pulses (NEPs) leads to a significant change in the nature of structure formation during crystallization. It was found that an increase in the frequency of melt irradiation with NEPs is accompanied by the refinement of the alloy structural components, while the greatest grain size reduction of the α -solid solution and intergranular inclusions of the eutectic Mg₂Si phase is observed at a NEPs frequency f= 1000 Hz. An increase in the NEPs frequency leads to a significant increase in the concentration of magnesium in the α -solid solution and the fragmentation of Mg₂Si phase intergranular inclusions, which is released in the form of compact isolated inclusions when the melt is irradiated at a frequency of 1000 Hz. It was shown that melt processing with NEPs leads to an increase in the Brinell hardness of as-cast specimens, as well as to a significant increase in the microhardness of α -solid solution grains (from 38.21 HV in the initial state to 61.85 HV after irradiation with a frequency of 1000 Hz). It was assumed that the effect of a pulsed electromagnetic field leads to a decrease in the critical values of the Gibbs free energy required to initiate nucleation processes, and to a decrease in the surface tension at the «growing crystal – molten metal» interface, which causes a modifying effect on the alloy structure due to a decrease in the critical size of crystal nuclei.

Keywords: cast aluminum alloys, Al-Mg-Si system, nanosecond electromagnetic pulses (NEPs), crystallization, structure formation, structure modification.

Deev V.B. – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the School of Mechanical Engineering and Automation of Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), Chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», Prof. of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Ri E.Kh. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief researcher, Head of the Department of foundry and metal technology,

Pacific National University (680035, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 136). E-mail: erikri999@mail.ru.

Prusov E.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of functional and constructional materials technology,

Vladimir State University n.a. A. and N. Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorky str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Ermakov M.A. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of foundry and metal technology, Pacific National University. E-mail: ermakovma@yandex.ru.

Goncharov A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of foundry and metal technology, Pacific National University. E-mail: gonchcom@mail.ru.

For citation: *Deev V.B., Ri E.Kh., Prusov E.S., Ermakov M.A., Goncharov A.V.* Modification of Al–Mg–Si casting aluminum alloys by liquid phase processing with nanosecond electromagnetic pulses. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 32–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-32-41.

Введение

Литейные алюминиевые сплавы получили широкое распространение во многих отраслях промышленности, что в значительной степени связано с их малым удельным весом, высокой пластичностью, технологичностью при получении и последующей обработке, высокой коррозионной стойкостью, хорошими электрическими и теплофизическими свойствами и др. [1]. По данным Grand View Research [2] объем мирового рынка алюминиевого литья в 2019 г. составил 50,5 млрд долл. США, а прогнозируемые среднегодовые темпы роста с 2020 по 2027 г. достигнут 6,4 %. Помимо уже ставших традиционными направлений использования литейных алюминиевых сплавов в автомобилестроении, судостроении и авиакосмической отрасли применение алюминиевого литья стремительно расширяется в сельскохозяйственном, строительном, горнодобывающем, энергетическом машиностроении и других сегментах промышленности [3—5].

В последние годы были достигнуты значительные успехи в понимании фундаментальных взаимосвязей между составом, структурой, свойствами и способами обработки расплавов при плавке и литье алюминиевых сплавов [6]. Измельчение структурных составляющих за счет модифицирую-

щей обработки способствует значительному повышению физико-механических свойств алюминиевых сплавов, их ударной вязкости, стойкости к горячим трещинам, а также других характеристик [7]. Модифицирующие воздействия на структуру алюминиевых сплавов в традиционных производственных технологиях наиболее часто осуществляются путем ввода в расплавы химических элементов или их соединений, образующих новые центры кристаллизации либо оказывающих лимитирующее влияние на рост кристаллизующихся фаз [8, 9]. Спектр доступных модификаторов химического действия достаточно хорошо изучен, определены области их приоритетного использования при модифицировании различных групп алюминиевых сплавов, однако потенциал дальнейшего повышения эффективности модифицирующих воздействий таких добавок в известной степени ограничен [10]. Кроме того, накопление модификаторов во вторичных алюминиевых сплавах в процессах их рециклинга со временем приведет к существенному изменению химического состава сплавов.

В последние годы возрастает интерес к экологичным процессам обработки расплавов за счет применения различных физических воздействий на жидкие и кристаллизующиеся расплавы [11—13]. При наложении внешних энергетических полей (электрических, электромагнитных и др.) на расплавы и твердые металлы достигается значительное измельчение структуры без изменения химического состава [14—16]. В ходе многочисленных исследований было показано, что импульсные электромагнитные поля при воздействии на расплавленные металлы позволяют не только существенно измельчать первичные зерна, но и менять их морфологию за счет фрагментации дендритов [17—20].

При наложении импульсных магнитных полей параллельно поверхности расплава создается сила Лоренца из-за взаимодействия импульсного магнитного поля и индуцированного электрического тока, вызывающая вибрацию жидкого металла, что приводит к измельчению зерна [21]. Однако детальные механизмы модифицирующего воздействия такой обработки на структуру алюминиевых сплавов остаются дискуссионными. Исследования многих специалистов, работающих в этих направлениях в последние десятилетия, направлены преимущественно на изучение влияния импульсных электромагнитных полей на размеры и морфологию структурных составляющих в алюминиевых сплавах, а также на перераспределение легирующих элементов в процессах микро- и макросегрегации во взаимосвязи со свойствами и характеристиками получаемых литых заготовок [22—25].

Как показывают накопленные к настоящему времени данные лабораторных и промышленных экспериментов, эффективным способом целенаправленного воздействия на структуру и свойства литейных сплавов является обработка расплавов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [26—28]. Высокая мощность (от 1,5 до 7,0 МВт) и малая длительность импульсов (от 0,1 до 1,0 нс) приводят к возникновению импульсных электромагнитных полей с напряженностью до 10¹¹—10¹² В/м [29], при этом большая часть энергии импульса поглощается расплавом металла.

Подтверждено существенное влияние обработки НЭМИ на кристаллизационные параметры, физико-механические (электро- и теплопроводность, плотность, твердость, микротвердость структурных составляющих), эксплуатационные (жаростойкость, износостойкость, коррозионная стойкость) и технологические свойства алюминия и сплавов на его основе [30—32]. Несмотря на сравнительно большой объем фактических данных, накопленных к настоящему времени, по обработке НЭМИ расплавов системы Al—Si, в научной литературе весьма ограниченно представлены сведения о влиянии НЭМИ на формирование структуры литейных алюминиевых сплавов систем Al— Mg и Al—Mg—Si.

Целью настоящей работы являлось установление влияния наносекундных электромагнитных импульсов на процессы структурообразования и распределение легирующих элементов в литейных алюминиевых сплавах системы Al—Mg—Si (на примере сплава AA 511).

Методика исследований

При проведении экспериментов по облучению алюминиевых расплавов НЭМИ в качестве опытного использовали стандартный литейный сплав марки AA 511, относящийся к системе Al—Mg—Si (промышленные сплавы 5хх.х серии по номенклатуре Aluminum Association, США). Стандартный и фактический его составы приведены в табл. 1.

Для выплавки опытного сплава использовали чистые алюминий (≥ 99,99 %), магний (≥ 99,9 %) и

Состав				Co	цержание, м	лас.%			
	Al	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Другие
Стандартный	Осн.	3,5-4,5	0, 3–0,7	≤0,5	≤0,15	≤0,35	≤0,15	≤0,25	≤ 0,15
Фактический	Осн.	4,04	0,49	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,07

Таблица 1. Стандартный и фактический химические составы сплава АА 511

Table 1. Standard and actual AA 511 alloy chemical compositions

кремний (≥ 99,0 %). Плавку вели в алундовом тигле в вертикальной электрической печи сопротивления GRAFICARBO (Италия) в защитной атмосфере аргона. Масса обрабатываемого металла при каждой плавке составляла 200 г. После расплавления алюминия при температуре 720—740 °С в него последовательно вводили кремний и магний, завернутые в алюминиевую фольгу, и тщательно перемешивали графитовым стержнем.

Для создания электромагнитных волн использовали генератор НЭМИ компании «FID Technology» (Германия) со следующими характеристиками:

- положительная полярность импульса;
- регулируемая амплитуда импульсов до 15 кВ;
- длительность импульса 0,5 нс;
- переменная частота следования генерируемых импульсов f ≤ 1 кГц;
- задержка выходного импульса относительно переднего фронта триггерного импульса — 120 нс.

Воздействие электромагнитных импульсов наносекундной длительности на расплав осуществляли путем погружения излучателей (электродов) при температуре 750 °C. Общая схема обработки расплава НЭМИ приведена на рис. 1. Излучатели защищали от взаимодействия с расплавом с помощью алундовых наконечников, прозрачных для импульсных электромагнитных волн. Температуру расплава контролировали на протяжении всего эксперимента с помощью погружной хромель-алюмелевой термопары. В качестве эмиттера использовали электроды в виде пластин из нержавеющей стали шириной 10 мм, высотой 140 мм и толщиной 1 мм. В процессе обработки амплитуда наносекундных электромагнитных импульсов оставалась постоянной (15 кВ), а частота облучения (f) задавалась равной 500, 800 и 1000 Гц. Литые образцы, полученные при различных ее значениях, сравнивали с необработанным состоянием. В каждом случае обработку проводили в течение 10 мин, после чего расплав заливали в стальную



Рис. 1. Схема обработки алюминиевых расплавов НЭМИ

I – тигель, *2* – обрабатываемый расплав, *3* – алундовые защитные наконечники, *4* – электроды, *5* – генератор НЭМИ

Fig. 1. Diagram of processing aluminum melts with NEPs I – crucible, 2 – processed melt, 3 – alundum protective tips, 4 – electrodes, 5 – NEPs generator

изложницу при t = 720 °C. Перед заливкой изложницу покрывали оксидом цинка и перегревали до 150—200 °C.

Образцы для оптической и электронной микроскопии вырезали из слитков на расстоянии 20 мм от нижней части и готовили по стандартным металлографическим методикам. Исследование микроструктуры литых образцов проводили на металлографическом микроскопе MICRO 200 (США). Для всех образцов исследовали участки структуры в центральной части образца, расположенные на одинаковом расстоянии от литой поверхности.

Микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания элементов в различных структурных составляющих сплава осуществляли на установке SU-70 производства «Hitachi» (Япония) с приставками энергодисперсионного (Thermo Fisher Scientific Ultra Dry), волнового микрорентгеноспектрального (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) и микрофазового анализов методом дифракции отраженных электронов (Thermo Scientific QuasOR). Измерения микротвердости проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 на образцах, подготовленных для исследования микроструктуры, с использованием прибора HMV-G («Shimadzu», Япония). Нагрузка при измерениях составляла 9,807 мН ($HV_{0,001}$), выдержка — 15 с, в качестве индентора служила алмазная пирамидка типа Виккерса. Твердость по Бринеллю определяли на твердомере ТШ (ООО «Точприбор», Россия) с диаметром шарика 10 мм при усилии 500 кгс и продолжительности выдержки 10 с. Каждое приводимое значение твердости и микротвердости является средним арифметическим от не менее чем 10 проведенных замеров.

Результаты и их обсуждение

Микроструктуры литых образцов опытных сплавов при различных режимах облучения расплавов НЭМИ в сравнении с необработанным состоянием приведены на рис. 2. Из полученных изображений видно, что воздействие НЭМИ на алюминиевый расплав приводит к существенному изменению структуры сплава AA 511, в частности к уменьшению размеров зерен α -твердого раствора и межзеренных включений эвтектической фазы Mg₂Si. При этом повышение частоты облучения сопровождается измельчением структурных составляющих сплава. Наибольший модифицирующий эффект в проведенной серии экспериментов был достигнут при f = 1000 Гц (см. рис. 2, ϵ).

Изображения микроструктуры сплава AA 511 при различной частоте НЭМИ, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показаны на рис. 3. Точками обозначены позиции, в которых проведен микрорентгеноспектральный анализ (MPCA), результаты которого приведены в табл. 2.

По данным МРСА повышение частоты НЭ-МИ приводит к существенному увеличению кон-



Рис. 2. Репрезентативные снимки структуры алюминиевого сплава AA 511 в исходном состоянии (*a*) и после обработки расплавов НЭМИ с частотой 500 Гц (*б*), 800 Гц (*в*) и 1000 Гц (*г*)

Fig. 2. Representative AA 511 aluminum alloy structure images in the initial state (a) and after melt processing with NEPs at a frequency of 500 Hz (δ), 800 Hz (δ) and 1000 Hz (z)
Таблица 2. Элементный состав (мас.%) фазовых составляющих в образце сплава AA 511 при обработке расплава НЭМИ с различной частотой

Table 2. Elemental composition (wt.%) of phase components in the AA 511 alloy sample at melt processing with NEPs at different frequencies

Позиция на рис. 3	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni	
	f = 500 Гц (см. рис. 3, <i>a</i>)						
1	2,97±0,17	73,28±0,31	_	_	$20,58 \pm 0,39$	3,17±0,34	
2	$6,25{\pm}0,18$	88,41±0,37	_	$0,34{\pm}0,06$	$1,89{\pm}0,27$	3,11±0,22	
3	9,43±0,18	75,11±0,38	5,57±0,26	$0,68{\pm}0,11$	4,85±0,27	4,37±0,34	
4	$21,50{\pm}0,18$	61,82±0,39	16,69±0,29	_	_	_	
5	$19,79{\pm}0,18$	$68,90{\pm}0,40$	11,31±0,28	_	_	_	
6	$17,94{\pm}0,18$	$66,45 \pm 0,40$	15,61±0,30	_	_	_	
7	29,15±0,19	49,99±0,38	20,86±0,27	_	_	_	
8	3,49±0,16	96,51±0,39	_	_	_	_	
9	2,05±0,16	97,95±0,39	_	_	_	_	
10	$2,18\pm0,15$	97,82±0,39	_	_	_	_	
f = 800 Гц (см. рис. 3, б)							
1	$4,80{\pm}0,18$	84,88±0,36	_	_	6,93±0,33	3,39±0,36	
2	4,16±0,17	88,00±0,37	_	_	5,69±0,33	$2,15\pm0,35$	
3	$5,25\pm0,17$	89,56±0,37	_	_	3,69±0,32	$1,50{\pm}0,18$	
4	$21,05\pm0,18$	$65,46{\pm}0,40$	13,48±0,28	_	_	_	
5	24,57±0,18	57,74±0,39	17,69±0,27	_	_	_	
6	$16,35\pm0,18$	73,71±0,41	9,95±0,30	_	_	_	
7	3,45±0,16	96,55±0,39	_	_	_	_	
8	3,12±0,16	96,88±0,39	_	_	_	_	
9	3,10±0,16	96,90±0,39	_	_	—	_	
		f =	1000 Гц (см. рис	. 3, 6)			
1	$6,45{\pm}0,18$	83,72±0,18	$1,30\pm0,25$	_	$5,90{\pm}0,31$	$2,62{\pm}0,37$	
2	8,96±0,19	81,11±0,19	_	$0,67{\pm}0,06$	3,13±0,26	6,13±0,39	
3	$5,24{\pm}0,18$	79,37±0,18	_	_	$11,48\pm0,35$	$3,92{\pm}0,36$	
4	$19,26{\pm}0,18$	63,42±0,18	$17,32\pm0,30$	_	_	_	
5	$25,29{\pm}0,18$	57,47±0,18	16,94±0,27	_	_	_	
6	$15,59{\pm}0,18$	71,61±0,18	$12,80\pm0,10$	_	_	_	
7	$3,38{\pm}0,16$	96,62±0,16	_	_	_	_	
8	3,22±0,16	96,78±0,16	_	_	_	_	
9	4,86±0,17	95,14±0,17	_	_	_	_	

центрации магния в α-твердом растворе (см., например, поз. 8, 9 и 10 на рис. 3, а и поз. 7, 8 и 9 на рис. 3, в). СЭМ-изображения, полученные для сплавов при обработке расплава с различной частотой НЭМИ, свидетельствуют о фрагментации межзеренных включений фазы Mg₂Si, которая наиболее выражена при f = 1000 Гц (см. рис. 3, e). В этих условиях вместо протяженных пластин, расположенных по границам зерен, формируются более компактные изолированные включения.

Обработка расплавов НЭМИ приводит к повышению твердости по Бринеллю образцов в литом



8

25 µm

6





состоянии, а также к увеличению микротвердости зерен α -твердого раствора и межзеренных включений фазы Mg_2Si (рис. 4). Можно предположить, что подобный характер изменения твердости и микротвердости может быть связан с процессами перераспределения элементов в структурных составляющих сплава в зависимости от частоты обработки расплава НЭМИ.

S

Анализ физических механизмов изменения структуры алюминиевых сплавов и процессов перераспределения легирующих элементов в структурных составляющих под воздействием НЭМИ требует рассмотрения вопросов энергетического взаимодействия импульсов с металлическими расплавами.

При облучении расплава НЭМИ на него действуют силы, обусловленные взаимодействием индуцированных токов и магнитных полей, что приводит к возникновению силы Лоренца, действующей на единицу объема расплава:

$$F = JB$$
,

где *F* — сила Лоренца, Н; *J* — плотность тока, индуцируемого в металле, А/м²; *B* — плотность магнитного потока (магнитная индукция), Тл. Согласно общепринятым представлениям сила Лоренца включает тангенциальную и радиальную компоненты [33]: первая вызывает течение расплава в тангенциальном направлении, а последняя приводит к наложению давления на расплав, выражаемого следующим образом [34]:

$$p=\frac{B^2}{2\mu},$$

где µ — магнитная проницаемость металлического расплава, Гн/м.

Таким образом, действие этой силы способствует усиленному перемешиванию расплава, интенсифицируя процессы конвекции и массопереноса в жидкой фазе [35]. При этом величина импульсной силы Лоренца может варьироваться, поскольку меняется амплитуда магнитной напряженности, за счет чего становится возможным управлять процессами воздействия НЭМИ на структуру сплава.

Металлический расплав под действием НЭМИ может рассматриваться как термодинамическая система, находящаяся во внешнем импульсном электромагнитном поле. Известно, что наложение магнитных полей на расплавы изменяет свободную энергию Гиббса фазовых переходов [36].



Рис. 4. Влияние частоты обработки расплава НЭМИ на твердость образцов в литом состоянии (*HB*) и микротвердость структурных составляющих ($HV_{0,001}$) Fig. 4. Effect of frequency used for melt processing with NEPs on as-cast sample hardness (*HB*) and microhardness of structural components ($HV_{0,001}$)

Согласно [37] это изменение может быть описано уравнением

$$\Delta G = -S\Delta T - M\Delta H_{\rm s}$$

где G — свободная энергия Гиббса, Дж; S — энтропия, Дж/К; T — температура, К; M — интенсивность намагничивания (намагниченность), А/м; H — напряженность магнитного поля, А/м.

Вместе с тем, учитывая одновременное наличие в поле НЭМИ векторов напряженности магнитного поля *H* и напряженности электрического поля *E*, следует принимать во внимание вклад второй составляющей, а следовательно

$$\Delta G = -S\Delta T - M\Delta H - P\Delta E,$$

где *P* — электрическая поляризация, Кл/м².

Таким образом, воздействие импульсного электромагнитного поля приводит к понижению критических значений свободной энергии Гиббса, необходимых для инициации процессов зародышеобразования. Изменение энергетического состояния расплава способствует снижению поверхностного натяжения на границах раздела «растущий кристалл — металлический расплав». Это является одним из возможных факторов, вызывающих модифицирующий эффект на литейную структуру сплава за счет уменьшения критического размера зародышей кристаллизации:

$$r_{\rm kp} = \frac{2\sigma M T_{\rm min}}{\rho L \Delta T},$$

где M — молекулярная масса, а.е.м.; $T_{пл}$ — температура плавления, K; ρ — плотность, кг/м³; L — скрытая теплота плавления, Дж/кг; ΔT — степень переохлаждения кристаллизующегося расплава, K.

Таким образом, взаимодействие жидкого металла с импульсным электромагнитным полем приводит к образованию флуктуаций энергии в расплаве, при этом происходит его интенсивное перемешивание, он становится более однородным по составу, что приводит к формированию равномерной мелкозернистой структуры при последующем затвердевании. Увеличение переохлаждения расплава (ΔT) при обработке наносекундными электромагнитными импульсами увеличивает скорость образования зародышей кристаллизации и повышает их общее количество в объеме расплава. Кроме того, под воздействием направленных короткоимпульсных электромагнитных полей высокой интенсивности может наблюдаться увеличение смачиваемости расплавом различных неметаллических примесей и их диспергирование, что способствует образованию дополнительных центров кристаллизации.

Существующие представления о влиянии наносекундных электромагнитных импульсов на структуру сплавов также базируются на теории микронеоднородного строения металлических расплавов [38—40], согласно которой при температурах выше ликвидуса расплав представляет собой сочетание упорядоченных микродоменов (кластеров) с ближним порядком в расположении атомов и межкластерной разупорядоченной зоны. Предполагается, что эти структурные элементы расплава термодинамически неустойчивы и непрерывно переходят друг в друга. Облучение наносекундными электромагнитными импульсами способствует изменению соотношения микрообъемов кластеров и разупорядоченной зоны, обусловливая соответствующие изменения структурно-морфологических параметров сплава.

Выводы

1. На примере сплава AA 511 системы Al—Mg— Si показано, что облучение алюминиевых расплавов НЭМИ приводит к существенному изменению характера структурообразования при кристаллизации, способствуя измельчению структурных составляющих сплава и перераспределению в них легирующих элементов. 2. Установлено, что повышение частоты облучения расплавов НЭМИ сопровождается измельчением структурных составляющих сплава. При этом наибольшая степень уменьшения размеров зерен α -твердого раствора и межзеренных включений эвтектической фазы Mg₂Si наблюдается при частоте НЭМИ f = 1000 Гц.

3. Выявлено, что повышение частоты НЭМИ приводит к существенному увеличению концентрации магния в α -твердом растворе и фрагментации межзеренных включений фазы Mg₂Si, которая при облучении расплава с частотой 1000 Гц выделяется в форме компактных изолированных включений.

4. Показано, что обработка расплавов НЭМИ способствует повышению твердости по Бринеллю образцов в литом состоянии, а также к существенному увеличению микротвердости зерен α -твердого раствора (с 38,21 в исходном состоянии до 61,85 HV_{0.001} после облучения с частотой 1000 Гц).

5. Предположено, что воздействие импульсного электромагнитного поля приводит к понижению критических значений свободной энергии Гиббса, необходимых для инициации процессов зародышеобразования, и снижению поверхностного натяжения на границах раздела «растущий кристалл металлический расплав», что обусловливает модифицирующее воздействие на структуру сплава за счет уменьшения критического размера зародышей кристаллизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00687).

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Science Foundation grant (Project № 20-19-00687).

Литература/References

- Wang L., Makhlouf M., Apelian D. Aluminium die casting alloys: Alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. *Int. Mater. Rev.* 1995. Vol. 40. P. 221–238.
- 2. Aluminum casting market size, share & trends analysis report by process (die casting, permanent mold casting), by end use (transportation, industrial), and segment fore-casts. 2020–2027. https://www.grandviewresearch.com (accessed: 30.11.2020).
- Stojanovic B., Bukvic M., Epler I. Application of aluminum and aluminum alloys in engineering. Appl. Eng. Lett. 2018. Vol. 3. No. 2. P. 52–62.
- 4. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys for

aeronautic applications: state of the art and perspectives. *Metals.* 2019. Vol. 9. Art. 662.

- Caceres C. Economical and environmental factors in light alloys automotive applications. *Metall. Mater. Trans. A.* 2007. Vol. 38. P. 1649–1662.
- Jarry P., Rappaz M. Recent advances in the metallurgy of aluminium alloys. Pt. I: Solidification and casting. C. R. Phys. 2018. Vol. 19. P. 672–687.
- Murty B.S., Kori S.A., Chakraborty M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *Int. Mater. Rev.* 2002. Vol. 47. No. 1. P. 3–29.
- Quested T.E., Greer A.L. Grain refinement of Al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification. *Acta. Mater.* 2005. Vol. 53. P. 4643– 4653.
- Greer A.L., Cooper P.S., Meredith M.W., Schneider W., Schumacher P., Spittle J.A., Tronche A. Grain refinement of aluminium alloys by inoculation. Adv. Eng. Mater. 2003. Vol. 5. P. 81–91.
- Fan Z., Gao F., Jiang B., Que Z. Impeding nucleation for more significant grain refinement. Sci. Rep. 2020. Vol. 10. Art. 944.
- Deev V.B., Prusov E.S., Kutsenko A.I. Theoretical and experimental evaluation of the effectiveness of aluminum melt treatment by physical methods. *Metall. Ital.* 2018. No. 2. P. 16–24.
- Riedel E., Liepe M., Scharf S. Simulation of ultrasonic induced cavitation and acoustic streaming in liquid and solidifying aluminum. *Metals.* 2020. Vol. 10. Art. 476
- Deev V.B., Prusov E.S., Ri E.H., Smetanyuk S.V., Feoktistov A.V. Improving the wear resistance of cast aluminum alloys by the melt thermal-rate treatment. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1679. Art. 052011.
- Deev V., Prusov E., Rakhuba E. Physical methods of melt processing at production of aluminum alloys and composites: Opportunities and prospects of application. Mater. Sci. Forum. 2019. Vol. 946. MSF. P. 655–660.
- Konovalov S.V., Danilov V.I., Zuev L.B., Filip'ev R.A., Gromov V.E. On the influence of the electrical potential on the creep rate of aluminum. *Phys. Solid State.* 2007. Vol. 49. P. 1457–1459.
- Zuev L.B., Danilov V.I., Konovalov S.V., Filip'ev R.A., Gromov V.E. Influence of contact potential difference and electric potential on the microhardness of metals. *Phys. Solid State*. 2009. Vol. 51. No. 6. P. 1137–1141.
- Zhang L., Li W., Yao J.P., Qiu H. Effects of pulsed magnetic field on microstructures and morphology of the primary phase in semisolid A356 Al slurry. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 66. Iss. 1. P. 190–192.
- 18. *Bai Q.-W., Ma Y.-L., Xing S.-Q., Feng W.-F., Bao X.-Y., Yu W.-X.* Refining of a DC-casting aluminum alloy struc-

ture using surface electromagnetic pulsing. *Chin. J. Eng.* 2017. Vol. 39. No. 12. P. 1828–1834.

- Liotti E., Lui A., Vincent R., Kumar S., Guo Z., Connolley T., Dolbnya I.P., Hart M., Arnberg L., Mathiesen R.H., Grant P.S. A synchrotron X-ray radiography study of dendrite fragmentation induced by a pulsed electromagnetic field in an Al–15Cu alloy. Acta Mater. 2014. Vol. 70. P. 228–239.
- Bai Q., Wang J., Xing S., Ma Y., Bao X. Crystal orientation and crystal structure of paramagnetic α-Al under a pulsed electromagnetic field. Sci. Rep. 2020. Vol. 10. Art. 10603.
- Gong Y.-Y., Luo J., Jing J.-X., Xia Z.-Q., Zhai Qi-J. Structure refinement of pure aluminum by pulse magneto-oscillation. Mat. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 497. No. 1-2. P. 147–152.
- Zi B.-T., Ba Q.-X., Cui J.-Z., Bai Y.-G., Na X.-J. Effect of strong pulsed electromagnetic field on metal's solidified structure. Acta. Phys. Sin. 2000. Vol. 49. No. 5. P. 1013– 1014.
- Ban C.Y., Cui J.Z., Ba Q.X., Lu G.M., Zhang B.J. Influence of pulsed magnetic field on microstructure and macro-segregation in 2024 Al-alloy. *Acta Metall. Sin.* (Eng. Lett.). 2002. Vol. 15. No. 4. P. 380–384.
- Vdovin K.N., Dubsky G.A., Deev V.B., Egorova L.G., Nefediev A.A., Prusov E.S. Influence of a magnetic field on structure formation during the crystallization and physicomechanical properties of aluminum alloys. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2019. Vol. 60. No. 3. P. 247–252.
- Zhang L., Zhan W., Jin F., Zhou Q. Microstructure and properties of A357 aluminium alloy treated by pulsed magnetic field. *Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. No. 6. P. 698–702.
- Krymsky V., Shaburova N. Applying of pulsed electromagnetic processing of melts in laboratory and industrial conditions. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 6. Art. 954.
- Ri E.K., Hosen R., Ermakov M.A., Knyazev G.A., Dzhou B.L., Ri V.E. Solidification of low-silicon iron under the action of nanosecond electromagnetic pulses. *Steel Trans.* 2013. Vol. 43. No. 8. P. 471–473.
- Komkov V.G., Gostishchev V.V., Ri E.Kh., Dorofeev S.V. Influence that nanosecond electromagnetic pulses have on the acquisition of tin and the properties of its alloys. *Russ.* J. Non-Ferr. Met. 2011. Vol. 52. No. 4. P. 344–346.
- 29. Znamenskii L.G., Ivochkina O.V., Kulakov B.A. Electro-impulsive nanotechnology for preparing an aluminum —

Refractory-metal master alloy. *Metallurgist*. 2005. Vol. 49. No. 1-2. P. 72–76.

- 30. *Shaburova N.A.* Changes in metal properties after thermal and electric impulse processing. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 81. Art. 012016.
- Krymsky V.V., Shaburova N.A., Litvinova E.V. Microstructure and properties of cast metal treated with electromagnetic pulses while in molten state. *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 843. P. 106–110.
- Deev V., Ri E., Prusov E. Effect of aluminum melt treatment by nanosecond electromagnetic pulses on structure and properties of castings. In: 73-rd World foundry congress «Creative Foundry» (WFC 2018): Proceedings (Polish Foundrymen's Association). 2018. P. 155–156.
- Chen H., Jie J., Fu Y., Ma H., Li T. Grain refinement of pure aluminum by direct current pulsed magnetic field and inoculation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2014. Vol. 24. P. 1295–1300.
- Wang B., Yang Y., Zhou J., Tong W. Microstructure refinement of an AZ91D alloy solidified with pulsed magnetic field. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2008. Vol. 18. P. 536–540.
- Eckert S., Nikrityuk P.A., Räbiger D., Eckert K., Gerbeth G. Efficient melt stirring using pulse sequences of a rotating magnetic field: Pt I. Flow field in a liquid metal column. *Metall. Mater. Trans. B.* 2007. Vol. 38. P. 977–988.
- Choi J.-K., Ohtsuka H., Xu Y.; Choo W.-Y. Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels. Scripta Mater. 2000. Vol. 43. P. 221–226.
- Zhao Z., Liu Y., Liu L. Grain refinement induced by a pulsed magnetic field and synchronous solidification. *Mater. Manuf. Process.* 2011. Vol. 26. No. 9. P. 1202–1206.
- Qin J., Bian X., Wang W., Sijusarenko S. I., Ma J., Xu C. Micro-inhomogeneous structure of liquid Al—Fe alloys. Sci. China Ser. E-Technol. Sci. 1998. Vol. 41. P. 182–187.
- Shepelev L., Manov V. Microinhomogeneity of liquid alloys: Microscopy characterization and new production methods. *Microsc. Microanal.* 2002. Vol. 8. No. S02. P. 1300–1301.
- Mi G.B., Li P.J., He L.J. Structure and property of metal melt I: The number of residual bonds after solid-liquid phase changes. Sci. China Phys. Mech. Astron. 2010. Vol. 53. P. 1571–1577.

УДК: 669.295.24.539.285

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-42-50

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ті—50,7ат.%Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

© 2021 г. К.А. Полякова, В.С. Комаров

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

Статья поступила в редакцию 13.05.21 г., доработана 16.05.21 г., подписана в печать 17.05.21 г.

Аннотация: На сплаве с памятью формы Ti-50,7ат.%Ni в виде проволоки (после холодной деформации волочением при комнатной температуре) исследовано влияние температуры и времени рекристаллизационного отжига на характеристические температуры мартенситных превращений и механические свойства. Для указанного сплава рассмотрено 6 режимов последеформационного отжига при различных температуре и времени выдержки, в результате которых были получены структуры с различным размером рекристаллизованного зерна. Методом обратнорассеянных электронов (EBSD) был определен его размер и выявлено, что он увеличивается от 2,5 до 9 мкм при повышении как температуры отжига (600–700 °C), так и времени выдержки (0,5–5,0 ч). С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии установлены характеристические температуры прямого и обратного мартенситных превращений. Установлено, что в результате роста размера рекристаллизованного зерна в 3 раза происходят снижение температуры начала прямого мартенситного превращения, а также расширение температурного интервала обратного мартенситного превращения. Результаты механических испытаний (на растяжение) при комнатной температуре свидетельствуют, что увеличение размера зерна приводит к уменьшению дислокационного и увеличению фазового пределов текучести. Определено, что дислокационный предел текучести определяется законом Холла–Петча, а фазовый – положением температуры испытания относительно температуры начала (или пика) прямого мартенситного превращения. При рекомендации режима термической обработки конкретных изделий следует учитывать эти два конкурирующих фактора, а также температуры обратного мартенситного превращения, отвечающие за температуры формовосстановления сплава.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы Ti–Ni, никелид титана, холодная деформация, последеформационный отжиг, механические свойства, мартенситные превращения.

Полякова К.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы» (УМЗМ), доцент кафедры обработки металлов давлением, НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vachiyan@yandex.ru.

Комаров В.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории, УМЗМ НИТУ «МИСиС». E-mail: komarov@misis.ru.

Для цитирования: Полякова К.А., Комаров В.С. Влияние температуры и времени отжига на температуры мартенситных превращений и механические свойства сплава Ti–50,7ат.% Ni с памятью формы. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. C. 42–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-42-50.

Effect of annealing temperature and time on martensitic transformation temperatures and mechanical properties of the Ti-50.7at.%Ni shape memory alloy

K.A. Polyakova, V.S. Komarov

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 13.05.2021, revised 16.05.2021, accepted for publication 17.05.2021

Abstract: The study covers the effect of recrystallization annealing temperature and time on the characteristic temperatures of martensitic transformations and mechanical properties of the Ti–50.7at.%Ni shape memory alloy in the form of wire after cold drawing at room temperature. Six modes of post-deformation annealing with different temperatures and holding times were studied for the alloy to obtain structures with different sizes of recrystallized grains. The recrystallized grain size was determined by electron backscatter diffraction (EBSD). It was shown that the size of recrystallized grains increases from 2.5 to 9 μ m, with both an increase in the annealing temperature (600–700 °C) and an increase in the holding time (0.5–5.0 h). The characteristic temperatures of direct and reverse martensitic transformations

were determined using differential scanning calorimetry. It was shown that the threefold growth of the recrystallized grain size reduces the starting temperature of the direct martensitic transformation, and extends the temperature range of the reverse martensitic transformation. The results of mechanical tests (stretching tests) at room temperature showed that an increase in the grain size leads to a decrease in the dislocation yield strength and an increase in the phase yield strength. It was established that the dislocation yield strength obeys the Hall–Petch law, and the phase yield strength is determined by the test temperature position relative to the starting (or peak) temperature of the direct martensitic transformation. Heat treatment modes for specific products should be recommended taking into account these two competing factors, as well as reverse martensitic transformation temperatures determining the alloy strain recovery temperatures.

Keywords: Ti-Ni shape memory alloys, titanium nickelide, cold deformation, post-deformation annealing, mechanical properties, martensitic transformations.

Polyakova K.A. – Cand. Sci. (Eng.), Junior researcher of the Laboratory of ultrafine-grained metallic materials (UFGM), Associate professor of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS». E-mail: vachiyan@yandex.ru.

Komarov V.S. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory of UFGM, NUST «MISIS». E-mail: komarov@misis.ru.

For citation: *Polyakova K.A., Komarov V.S.* Effect of annealing temperature and time on martensitic transformation temperatures and mechanical properties of the Ti–50.7at.%Ni shape memory alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 42–50 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-42-50.

Введение

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе титана являются перспективными материалами для использования в элементах медицинской техники [1—4]. Наиболее популярен из них околоэквиатомный сплав системы Ti—Ni (никелид титана), применяемый в изделиях медицинской аппаратуры [5—9]. Температура срабатывания данных элементов должна соответствовать температуре человеческого тела, и это обеспечивается применением заэквиатомного по никелю сплава состава Ti—50,7ат.%Ni.

Известно, что размер зерна исходной фазы (В2-аустенита) влияет на функциональные и механические свойства СПФ Ті-Ni [10-18]. В работе [12] было показано, что в сплаве Ti-50,8ат.%Ni после холодного волочения с обжатием 25 % и отжига при t = 700 °C с выдержкой от 3 мин до 24 ч температура начала мартенситного превращения практически не изменяется в результате увеличения размера зерна от 5 до 22 мкм, а дополнительное старение при t = 250 °C, $\tau = 24$ ч меняет стадийность мартенситных превращений. В то же время авторами [13, 14] выявлено, что исходный размер рекристаллизованного зерна в диапазоне 5-15 мкм влияет на распределение частиц фазы Ti₃Ni₄, кинетику мартенситных превращений, а также функциональные свойства СПФ Ti—50,7ат.%Ni.

Недостаток имеющейся информации определил цель настоящего исследования — выяснить, как различные температура и время отжига, а соответственно, и размер рекристаллизованного зерна B2-аустенита, могут влиять на характеристики мартенситных превращений и механического поведения СПФ системы Ti—Ni.

Методика исследований

Исследовали никелид титана Ti—50,7ат.% Ni в виде проволоки диаметром 0,3 мм после холодной деформации при комнатной температуре с истинной (логарифмической) накопленной деформацией e = 0,6. Последеформационный отжиг проводили при температурах 600 и 700 °С и времени выдержки в диапазоне $\tau = 0,5 \div 5,0$ ч для получения рекристаллизованного зерна разного размера. Охлаждение после выдержки осуществляли в воде.

Размер зерна определяли методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) с использованием системы TSL-EDAX на сканирующем электронном микроскопе «TESCAN» (Чехия). Образцы были подвергнуты механической шлифовке на бумаге разной зернистости (от P320 до P2500) и последующей электролитической полировке в растворе электролита, состоящего из 30 % азотной кислоты и 70 % метанола. Электрополировку проводили при t = -20 °С и напряжении 20 В в течение 30 с. Размер зерна (d) определяли методом секущих с выборкой не менее 300 зерен.

Характеристические температуры мартенситных превращений: $M_{\rm H}$, $M_{\rm n}$ и $M_{\rm K}$ — начало, пик и окончание прямого мартенситного превращения; $A_{\rm H}$, $A_{\rm n}$ и $A_{\rm K}$ — начало, пик и окончание обратного мартенситного превращения, оценивали с помощью дифференциального сканирующего калориметра Mettler Toledo 822e (Швейцария). Скорость нагрева/охлаждения составляла 10 °С/мин.

Испытания на растяжение до разрушения осуществляли на проволочных образцах диаметром 0,3 мм и длиной 100 мм (рабочая часть 50 мм) с использованием универсальной испытательной машины Instron 5966 (Великобритания) со скоростью 2 мм/мин при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

В ходе холодного волочения с деформацией e = 0,6 (обжатие по сечению 45 %) формируется развитая дислокационная субструктура B2-аустенита (рис. 1). На дифракционной картине наблюдается гало, свидетельствующее о частичной аморфизации структуры.

Для формирования рекристаллизованного зерна разного размера были выбраны две температуры отжига ($t_{\text{отж}} = 600$ и 700 °C) с различным временем выдержки ($\tau = 0,5 \div 5,0$) (табл. 1).

В результате последеформационного отжига при температурах 600 и 700 °С формируется мелкозернистая рекристаллизованная структура В2аустенита (рис. 2). Результаты расчетов размера зерна приведены на рис. 3. Из представленных данных видно, что в результате отжига при 600 °С в течение 2 и 5 ч наблюдается незначительный рост размера зерна от 2,7 до 3,0 мкм. В режиме $t_{\text{отж}} =$

Таблица 1. Режимы рекристаллизационного отжига

Table 1. Recrystallization annealing modes

<i>t</i> _{отж} , °С		τ	, ч	
600	_	_	2,0	5,0
700	0,5	1,0	2,0	5,0

= 600 °C, τ = 2 ч образовалось небольшое количество мелких зерен размером от 500 нм до 1 мкм (см. рис. 2), и при увеличении выдержки до 5 ч их количество несколько снизилось, но в целом изменения в зеренной структуре незначительны.

При повышении температуры отжига до 700 °С уже при времени выдержки 30 мин средний размер зерна увеличивается в 2 раза — до 5,6 мкм, а при дальнейшем увеличении времени отжига до 1 и 2 ч происходит постепенный рост зерна до 6,2 и 6,5 мкм и практически отсутствуют зерна мельче 1 мкм (рис. 2). В режиме $t_{\text{отж}} = 700$ °C, $\tau = 5$ ч размер зерна достигает ~8,6 мкм.

На рис. 4 приведены калориметрические кривые охлаждения сплава никелида титана в результате последеформационного отжига в зависимости от размера рекристаллизованного зерна (*d*), а в табл. 2 представлены характеристические температуры мартенситных превращений сплава. Во всех случаях, кроме отжига при 600 °С, $\tau = 2$ ч, при охлаждении наблюдается одностадийное B2 \rightarrow B19'-превращение, а при нагреве — B19' \rightarrow B2-превращение (рис. 4—6). Превращение



Рис. 1. Исходная микроструктура сплава Ti–50,7ат.%Ni после холодного волочения с истинной (логарифмической) накопленной деформацией *e* = 0,6

а – светлопольное изображение, *б* – темнопольное изображение, *в* – дифракционная картина

Fig. 1. Initial microstructure of the Ti-50.7at.% Ni alloy after cold drawing with true (logarithmic) accumulated strain e = 0.6*a* – bright-field image, δ – dark-field image, σ – diffraction pattern



Рис. 2. Структура сплава после холодной деформации волочением и отжига при различных температуре и времени

Fig. 2. Alloy structure after cold deformation by drawing and annealing at different temperatures and times



Рис. 3. Диаграмма изменения размера зерна в зависимости от температуры и времени отжига Fig. 3. Grain size diagram depending on annealing temperature and time

при охлаждении после отжига при $t_{\text{отж}} = 600$ °C, $\tau = 2$ ч начинается с образования небольшого количества промежуточной *R*-фазы, которое быстро (через 5 °C) сменяется формированием B19'-мартенсита.

На рис. 5 представлены зависимости температур прямого и обратного мартенситных превращений от температуры отжига и времени выдержки.

В результате увеличения времени отжига с 2 до 5 ч при $t_{\text{отж}} = 600$ °C наблюдается повышение температуры начала прямого мартенситного превращения ($M_{\rm H}$) с 9 до 16 °C, а также температуры пика B2 \rightarrow B19'-превращения с 5 до 11 °C. Температуры начала и окончания обратного мартенситного превращения при этом также возрастают с 20 до 26 °C ($A_{\rm H}$) и с 36 до 42 °C ($A_{\rm K}$).

При увеличении выдержки от 0,5 до 5 ч в ходе процесса при $t_{\text{отж}} = 700$ °С наблюдается уменьшение температуры M_{H} с -21 до -31 °С. При этом температура пика B2 \rightarrow B19'-превращения снижа-





a − *t*_{отж} = 600 °С, τ = 2 ч; *б* − 600 °С и 5 ч; *в* − 700 °С и 0,5 ч; *ε* − 700 °С и 1 ч; *д* − 700 °С и 2 ч; *е* − 700 °С и 5 ч

Fig. 4. Ti–50.7at.%Ni alloy cooling curves after annealing in studied modes

 $a - t_{ann} = 600 \text{ °C}, \tau = 2 \text{ h}; \delta - 600 \text{ °C} \text{ and } 5 \text{ h};$ $a - 700 \text{ °C} \text{ and } 0.5 \text{ h}; a - 700 \text{ °C} \text{ and } 1 \text{ h}; \partial - 700 \text{ °C} \text{ and } 2 \text{ h};$ e - 700 °C and 5 h



Рис. 5. Зависимость температур прямого (*a*) и обратного (*б*) мартенситных превращений от температуры отжига и времени выдержки $t_{\text{отж}} = 600 \text{ °C}$ (сплошные линии), $t_{\text{отж}} = 700 \text{ °C}$ (штриховые)

Fig. 5. Dependence of direct (*a*) and reverse (δ) martensitic transformation temperature on annealing temperature and holding time

 $t_{\text{ann}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (solid lines)}, t_{\text{ann}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (dashed lines)}$

ется от -29 до -34 °С при $\tau = 5$ ч. Температура начала обратного мартенситного превращения ($A_{\rm H}$) падает в область низких значений от -23 до -56 °С при увеличении τ от 1 до 5 ч, а температура его окончания ($A_{\rm K}$) не меняется при времени отжига 1-2 ч, но снижается до -7 °С при выдержке 5 ч.

Таким образом, можно заключить, что размер рекристаллизованного зерна в интервале $d = 2,5 \div$ $\div 9$ мкм влияет на температуры мартенситных превращений. В результате роста размера рекристаллизованного зерна в 2 раза с 2,7 ($t_{\text{отж}} = 600$ °C, $\tau = 2$ ч) до 5,5 мкм (700 °C, 1 ч) температура начала

Режим ТО			Температура, °С					
		<i>d</i> , мкм	Охлаждение (B2 → B19')		Нагрев (В19' → В2)			
t _{отж} , °C	τ, ч		Мп	$M_{ m H}$	M _K	A_{Π}	A _H	A _K
600	2	2,7	5	9	-8	32	20	36
600	5	3,0	11	16	-5	37	26	42
700	0,5	5,6	-29	-21	-34	_4	-15	-1
700	1	6,2	-29	-21	-37	—7	-23	-3
700	2	6,5	-29	-26	-54	—7	-19	-3
700	5	8,6	-34	-31	-60	-11	-56	—7

Таблица 2. **Характеристические температуры мартенситных превращений в сплаве Ti-50,7ат.%Ni** Table 2. Characteristic temperatures of martensitic transformations in the Ti-50.7at.%Ni alloy



Рис. 6. Кривые напряжения—деформации сплава Ti—50,7ат.% Ni до разрушения при комнатной температуре в зависимости от температуры отжига 600 °C (*a*), 700 °C (*б*) и времени выдержки

Fig. 6. Ti–50.7at.% Ni alloy stress-strain curves before failure at room temperature depending on annealing temperature 600 °C (a), 700 °C (δ) and holding time

прямого мартенситного превращения снижается с 9 до –21 °C.

На рис. 6 показаны кривые напряжение—деформация после отжига при различных температурах и выдержках.

Влияние последеформационного отжига на характеристики механического поведения сплава Ti—50,7ат.%Ni показано в табл. 3. Из ее данных следует, что при повышении $t_{\text{отж}}$ с 600 до 700 °C, $\tau = 0,5$ ч фазовый предел текучести увеличивается, а дислокационный — уменьшается. Если снижение σ_{μ} выглядит естественным, поскольку коррелирует с резким ростом зерна, то повышение σ_{ϕ} в этих же условиях, на первый взгляд, противоречит факту укрупнения зерна. Для объяснения различия указанных закономерностей следует иметь в виду, что кроме размера зерна важным фактором,

влияющим на фазовый предел текучести СПФ, является разность между температурой испытания и температурой начала (или пика) прямого мартенситного превращения $\Delta t = t_{\rm исп} - M_{\rm п}$ в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиса: чем она больше, тем выше фазовый предел текучести [19].

Как видно из рис. 7, величина σ_{ϕ} линейно растет с увеличением Δt в прямом соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиса. Следовательно, основным фактором, определяющим фазовый предел текучести, является разность между температурами испытания и мартенситного превращения, а второстепенным — размер зерна.

Как видно из рис. 8, зависимость дислокационного предела текучести от размера зерна соответствует закону Холла—Петча ($\sigma_{\rm r} \sim 1/\sqrt{d}$) и линеаризуется в координатах $\sigma = 1/\sqrt{d}$ [20–23].

Режим ТО		NUT			NE	. ~
t _{отж} , °C	τ, ч	σ_{ϕ} , MHa	σ _д , MIIa	Δσ	$\sigma_{\rm B}$, MIIIa	0, %
600	2	105	560	455	1000	57
600	5	90	560	470	1000	61
700	0,5	380	430	50	1100	65
700	1	290	350	60	1000	64
700	2	290	350	60	950	60
700	5	320	350	30	900	52

Таблица 3.	Механические	свойства*	сплава	Ti-50	,7ат.%Ni
------------	--------------	-----------	--------	-------	----------

Table 3. Mechanical properties^{*} of the Ti-50.7at.%Ni alloy

^{*} Обозначения: σ_φ – фазовый предел текучести; σ_д – дислокационный предел текучести; Δσ = σ_д – σ_φ – разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, характеризующая степень возможной реализации ресурса обратимой деформации; σ_в – предел прочности; δ – относительное удлинение.



Рис. 7. Зависимость фазового предела текучести сплава Ti–50,7ат.%Ni от разности между температурой испытания и температурой пика прямого мартенситного превращения

Fig. 7. Dependence of Ti–50.7at.%Ni alloy phase yield strength on the difference between test temperature and peak temperature of direct martensitic transformation

Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что при выборе режима термической обработки для получения требуемого уровня механических и функциональных свойств СПФ состава Ti—50,7ат.%Ni следует учитывать 2 конкурирующих фактора, влияющих на дислокационный и фазовый пределы текучести: первый (σ_{d}) определяется в основном размером зерна и подчиняется закону Холла—Петча, а второй (σ_{ϕ}) — положением температуры деформации, наводящей эффект памяти формы, относительно температуры начала прямого мартенситного превращения.



Рис. 8. Зависимость дислокационного предела текучести от размера зерна

Fig. 8. Dependence of dislocation yield strength on grain size

Фазовый предел текучести уменьшается с приближением к температуре $M_{\rm H}$ со стороны как высоких, так и низких температур.

Выводы

1. В сплаве с памятью формы состава Ti— 50,7ат.%Ni в результате холодной деформации волочением с истинной (логарифмической) накопленной деформацией e = 0,6 и последефрмационного отжига при 600—700 °C в течение 0,5— 5,0 ч формируется рекристаллизованная структура В2-аустенита, а размер рекристаллизованных зерен (*d*) увеличивается от 2,5 до 9 мкм.

2. Размер рекристаллизованного зерна в интервале от 2,5 до 9 мкм влияет на характеристические температуры мартенситных превращений. В результате роста величины *d* в 3 раза: с 2,7 мкм ($t_{\text{отж}} = 600$ °C, $\tau = 2$ ч) до 8,6 мкм (700 °C, 5 ч), температура начала прямого мартенситного превращения снижается с 9 °C до -31 °C. При этом дислокационный предел текучести уменьшается, а фазовый увеличивается.

3. При выборе режима термической обработки для получения требуемого уровня механических и функциональных свойств СПФ состава Ti—50,7ат.%Ni следует учитывать, что дислокационный предел текучести определяется в основном размером зерна и подчиняется закону Холла—Петча, а фазовый, в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса, — положением температуры деформации, наводящей эффект памяти формы, относительно температуры начала прямого мартенситного превращения.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №19-79-00365)

Авторы выражают благодарность докт. физ.-мат. наук Н.Н. Ресниной (СПбГУ, г. Санкт-Петербург) за помощь в проведении калориметрических исследований.

Acknowledgments: The present research has been carried out under financial support the Russian Science Foundation (Project № 19-79-00365).

The authors are grateful to N.N. Resnina (Dr. Sci.(Phys.- Math.)) for her help in conducting of calorimetric studies.

Литература/References

- Miyazaki S. My experience with Ti-Ni-based and Tibased shape memory alloys. Shap. Mem. Super. 2017. Vol. 3. P. 279-314 DOI:10.1007/s40830-017-0122-3.
- Gunderov D., Prokoshkin S., Churakova A., Sheremetyev V., Ramazanov I. Effect of HPT and accumulative HPT on structure formation and microhardness of the novel Ti₁₈Zr₁₅Nb alloy. *Mater. Lett.* 2021. Vol. 283. Art. 128819. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128819.
- Sheremetyev V., Petrzhik M., Zhukova Y., Kazakbiev A., Arkhipova A., Moisenovich M., Prokoshkin S., Brailovski V. Structural, physical, chemical, and biological surface characterization of thermomechanically treated Ti–Nbbased alloys for bone implants. J. Biomed. Mater. Res. Pt. B. Appl. Biomater. 2020. Vol. 108 (3). P. 647–662. DOI: 10.1002/jbm.b.34419.

- Kudryashova A., Sheremetyev V., Lukashevich K., Cheverikin V., Inaekyan K., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti—18Zr—14Nb alloy for orthopedic implants. J. Alloys Compd. 2020. Vol. 843. Art. 156066. DOI: 10.1016/j. jallcom.2020.156066.
- Ryklina E., Korotitskiy A., Khmelevskaya I., Prokoshkin S., Polyakova K., Kolobova A., Soutorine M., Chernov A. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips. *Mater. Des.* 2017. Vol. 136. P. 174–184. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.09.024.
- Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Ipatkin R.V. Effects of strain aging on two-way shape memory effect in a nickel-titanium alloy for medical application. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 438-440. P. 1093–1096.
- Khmelevskaya I.Yu., Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Markossian G.A., Tarutta E.P., Iomdina E.N. A shape memory device for the treatment of high myopia. Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 481-482 (1-2 C). P. 651–653.
- Komarov V., Khmelevskaya I., Karelin R., Kawalla R., Korpala G., Prahl U., Yusupov V., Prokoshkin S. Deformation behavior, structure, and properties of an aging Ti—Ni shape memory alloy after compression deformation in a wide temperature range. JOM. 2021. Vol. 73(2). P. 620–629. DOI: 10.1007/s11837-020-04508-7.
- Karelin R.D., Khmelevskaya I.Y., Komarov V.S., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Prokoshkin S.D. Effect of quasi-continuous equal-channel angular pressing on structure and properties of Ti—Ni shape memory alloys. J. Mater. Eng. Perform. 2021. Vol. 30 (4). P. 3096—3106. DOI: 10.1007/s11665-021-05625-3.
- Belyaev S., Resnina N., Saveleva A., Glazova D., Pilyugin V. Influence of the grain size on the strain variation on cooling and heating of Ni_{50.2}Ti_{49.8} alloy under stress. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 759. P. 778–784. DOI: 10.1016/j. msea.2019.05.061.
- Belyaev S., Resnina N., Pilyugin V., Glazova D., Zeldovich V., Frolova N. Shape memory effects in Ti-50.2 at% Ni alloy with different grain size. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 706. P. 64-70. DOI: 10.1016/j.msea.2017.08.113.
- Wang X., Li, C., Verlinden B., Van Humbeeck J. Effect of grain size on aging microstructure as reflected in the transformation behavior of a low-temperature aged Ti-50.8 at.% Ni alloy. Scripta Mater. 2013. Vol. 69 (7). P. 545-548. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.06.023.
- 13. Polyakova K.A., RyklinaE.P., Prokoshkin S.D. Effect of grain size and ageing-induced microstructure on functional characteristics of a Ti—50.7at.%Ni alloy. Shap.

Mem. Super. 2020. Vol. 6 (1). P. 139–147. DOI: 10.1007/ s40830-020-00269-z.

- Ryklina E.P., Polyakova K.A., Tabachkova N.Y., Resnina N.N., Prokoshkin S.D. Effect of B2 austenite grain size and aging time on microstructure and transformation behavior of thermomechanically treated titanium nickelide. J. Alloys Compd. 2018. Vol. 764. P. 626–638. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.102.
- Resnina N., Belyaev S., Pilugin V., Glazova D. Mechanical behavior of nanostructured TiNi shape memory alloy with different grain size. *Mat. Tod.: Proc.* 2017. Vol. 4 (3). P. 4841–4845. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.04.081.
- Grishkov V.N., Lotkov A.I., Baturin A.A., Cherniavsky A.G., Timkin V.N., Zhapova D.Y. Effect of recrystallization annealing on the inelastic properties of TiNi alloy under bending. AIP Conf. Proc. 2016. Vol. 1783. Art. 020067. DOI: 10.1063/1.4966360.
- Poletika T.M., Girsova S.L., Lotkov A.I. Ti₃Ni₄ precipitation features in heat-treated grain/subgrain nanostructure in Ni-rich TiNi alloy. *Intermet.* 2020. Vol. 127. Art. 106966. DOI: 10.1016/j.intermet.2020.106966.
- 18. Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Chernavina A.A., Perevoshchikova N.N. Investigation on the influence of thermo-

mechanical conditions of induction and structure on the shape memory effects in Ti—Ni alloy. *Inorg. Mater.* 2010. Vol.1 (3). P. 188—194. DOI: 10.1134/S2075113310030032.

- 19. Otsuka K., Wayman C. Shape memory materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- Demers V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E. Optimization of the cold rolling processing for continuous manufacturing of nanostructured Ti–Ni shape memory alloys. J. Mater. Process. Technol. 2009. Vol. 209. P. 3096–3105. 10.1016/j.jmatprotec.2008.07.016.
- Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Pushin V.G. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by severe plastic deformation. J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. P. 7848–7853. DOI: 10.1007/s10853-012-6579-8.
- Gunderov D., Churakova A., Lukyanov A., Prokofiev E., Pushin V., Kreitcberg A., Prokoshkin S. Features of the mechanical behavior of ultrafine-grained and nanostructured TiNi alloys. *Mat. Today: Proc.* 2017. Vol. 4(3). P. 4825–4829. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.04.078.
- Kashin O., Krukovskii K., Lotkov A., Grishkov V. Effect of true strains in isothermal ABC pressing on mechanical properties of Ti_{49.8}Ni_{50.2} alloy. *Metals*. 2020. Vol.10 (10). Art. 1313. P. 1–13. DOI: 10.3390/met10101313.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-51-58

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЕДИНИЧНЫХ ТРЕКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ Ті и АІ ПРИ ВАРЬИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРАХ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

© 2021 г. А.П. Долбачев¹, Н.А. Белов¹, Т.К. Акопян^{1,2}

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 13.05.21 г., доработана 11.06.21 г., подписана в печать 21.06.21 г.

Аннотация: В ходе исследований изучено влияние скорости сканирования лазера (у.) на морфологию единичных треков, полученных из смеси порошков Ті и Аl в стехиометрическом соотношении 1:1 в продольном и поперечном сечениях. На наружной поверхности трека, полученного при v_c= 300 мм/с, были обнаружены капли выплеснувшейся жидкости, появление которых скорее всего было вызвано выбросом пузырьков газа, образовавшихся из-за испарения более легкоплавкого алюминия. С ростом значений ус до 600 мм/с наблюдалось искажение единичного трека по длине. Было установлено, что с увеличением скорости лазерного луча треки перестают быть стабильными, и из-за значительной конвекции Марангони и нестабильности капиллярной жидкости в расплавленной ванне по поверхности трека формируются «шарики». Повышение скорости лазера привело к появлению пор, которые в основном сконцентрированы в образовавшихся шариках, а также оказало влияние на морфологию трека в поперечном сечении, а именно – на ширину, высоту трека и глубину проплавления подложки. С увеличением скорости сканирования с 300 до 900 мм/с проплавления подложки практически не наблюдалось, ширина трека уменьшилась с 194 до 136 мкм, а его высота увеличилась почти в 4 раза – с 21 до 88 мкм. Для оценки структуры изучаемых треков был проведен микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) и получены карты распределения элементов. Установлено, что при скоростях сканирования 300 и 600 мм/с перемешивание жидкости в ванне расплава происходит в недостаточной степени, что приводит к ликвации элементов по сечению треков. Центральная зона оказывается обогащеной алюминием, в то время как в основании преобладает титан, а в крайней зоне он практически отсутствует (4,57 ат.% Ті). При v_c = 900 мм/с, по данным МРСА, наблюдалось наличие нерасплавившихся частиц порошка титана. Предположительной причиной этого может являться недостаточная мощность лазера при столь высокой скорости сканирования.

Ключевые слова: алюминиды титана, селективное лазерное плавление, параметр процесса, единичный трек, геометрия единичного трека, микроструктура, химический состав.

Долбачев А.П. – аспирант кафедры обработки металлов давлением (ОМД), НИТУ «МИСиС»

(119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: adolbachev1@gmail.com.

Белов Н.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: Nikolay-belov@yandex.ru.

Акопян Т.К. – канд. техн. наук, науч. сотрудник кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС» и Института металлургии

и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

Для цитирования: Долбачев А.П., Белов Н.А., Акопян Т.К. Экспериментальное изучение единичных треков, полученных из смеси порошков Ті и Аl при варьируемых параметрах процесса селективного лазерного плавления. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. C. 51–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-51-58.

Experimental study of single tracks obtained from a mixture of Ti and Al powders with varying selective laser melting parameters

A.P. Dolbachev¹, N.A. Belov¹, T.K. Akopyan^{1,2}

¹ National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

Received 13.05.2021, revised 11.06.2021, accepted for publication 21.06.2021

Abstract: The paper studies the effect of the laser scanning speed (v_s) on the morphology of single tracks obtained from a mixture of Ti and Al powders in a stoichiometric ratio of 1 : 1 in longitudinal and cross sections. Droplets of splashed liquid were found on the outer surface of

Известия вузов. Цветная металлургия • 2021 • Т. 27 • № 4

the track obtained at $v_s = 300$ mm/s. Their appearance is resulted most likely from the release of gas bubbles formed due to the evaporation of aluminum having a lower melting point. A distortion of a single track along its length was observed with an increase in v_s values up to 600 mm/s. It was found that tracks loose stability as the laser beam speed increases with «balls» formed on the track surface due to the significant Marangoni convection and the capillary liquid instability in the molten bath. An increase in the laser speed led to the appearance of pores mainly concentrated in the formed balls, and also influenced the track morphology in the cross section, namely, the width and height of the track, as well as the depth of substrate fusion. An increase in the scanning speed from 300 to 900 mm/s led virtually no substrate fusion, and the track width decreased from 194 to 136 µm, while its height increased almost 4 times – from 21 to 88 µm. X-ray microanalysis was conducted and element distribution maps were obtained to assess the structure of the tracks under study. It was found that the degree of liquid mixing in the molten bath is insufficient at scanning speeds of 300 and 600 mm/s, which leads to the segregation of elements over the track cross section. The central zone turns out to be enriched in aluminum, while titanium predominates at the base and is practically absent in the extreme zone (4.57 at.% Ti). X-ray microanalysis revealed the presence of unmelted titanium powder particles at $v_s = 900$ mm/s. Presumably, it may be caused by insufficient laser power at such a high scanning speed.

Keywords: titanium aluminides, selective laser melting, process parameter, single track, single track geometry, microstructure, chemical composition.

Dolbachev A.P. – Postgraduate student, Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: adolbachev1@gmail.com.

Belov N.A. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, NUST «MISIS».

E-mail: Nikolay-belov@yandex.ru.

Akopyan T.K. – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Department of metal forming, NUST «MISIS», Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: nemiroffandtor@yandex.ru.

For citation: *Dolbachev A.P., Belov N.A., Akopyan T.K.* Experimental study of single tracks obtained from a mixture of Ti and Al powders with varying selective laser melting parameters. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 51–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-51-58.

Введение

Интерметаллиды на основе ү-ТіАl считаются перспективными материалами для замены никелевых суперсплавов в авиационных и автомобильных двигателях благодаря низкой плотности (3,8-4,1 г/см³), высоким показателям удельной прочности и жесткости, а также сопротивления ползучести и стойкости к окислению при повышенных температурах [1-5]. Однако изготовление сплавов на основе ү-ТіАl по-прежнему затруднено из-за их низкой пластичности при комнатной температуре и плохой горячей деформируемости [6]. В настоящее время некоторые специальные технологии обработки, такие как изотермическая ковка и горячее экструзионное прессование, позволяют получать из ү-ТіАl-сплавов детали с удовлетворительными свойствами [7]. Тем не менее в отлитых деталях все еще существуют такие дефекты, как ликвация по составу, грубые и гетерогенные микроструктуры [8]. Кроме того, длительный цикл обработки и высокие инвестиционные затраты также являются решающими ограничениями при использовании большинства традиционных методов обработки [9]. Поэтому важной задачей является создание новых процессов получения TiAl-сплавов.

Селективная лазерная плавка (СЛП), активно развивающаяся в последние годы, является пер-

спективной технологией аддитивного производства, которая позволяет изготавливать плотные металлические изделия со свободной геометрией непосредственно из CAD-моделей без какой-либо помощи инструментов и форм. Кроме того, СЛП позволяет значительно сократить время изготовления и капитальные вложения по сравнению с вышеупомянутыми методами обработки [10]. С помощью аддитивных технологий из таких сплавов, как Ti₆Al₄V [11], AlSi₁₀Mg [12], Inconel 718 [13], а также некоторых труднообрабатываемых титановых сплавов [14] могут быть получены детали с более тонкой микроструктурой и оптимальными механическими свойствами. Таким образом, СЛМ имеет большой потенциал для изготовления деталей из ү-ТіАl-сплавов.

В настоящее время проведены некоторые предварительные работы по иллюстрированию взаимосвязи микроструктуры и свойств сплавов TiAl, полученных методом СЛП [15—18]. В частности, в работе [19] исследовалось влияние мощности лазера на эволюцию микроструктуры и нанотвердость таких материалов. Считается, что скорость лазерного сканирования является важным параметром СЛП и оказывает сильное влияние на морфологию конечных единичных треков, в особенности на микроструктуру и механические свойства [20]. Согласно результатам работы [21] в сплаве состава, ат.%: Ті—47А1—2Сг—2Nb, из-за неправильного подбора параметров СЛП и, как следствие, больших остаточных тепловых напряжений были обнаружены трещины как в единичных треках, так и в объемных образцах. Кроме того, авторами [22] установлено, что из-за высокой скорости охлаждения в образцах из сплава Ті—47А1—2Сг—2Nb, полученного при предварительном нагреве до 200 °С, также присутствовали трещины. Однако оптимизация технологических параметров позволила значительно снизить их количество.

Лазерное спекание также продемонстрировало способность интеграции с другими методами, такими как, например, сварка [23]. Поэтому основным направлением будущих исследований должна стать оптимизация технологических параметров получения полностью плотных деталей с использованием процесса СЛП. Однако, несмотря на достаточно большое количество работ в этой области, исследование двойных сплавов Ti—Al не проводилось.

В данной работе из порошков Ti и Al, смешанных в стехиометрическом соотношении 1 : 1, с использованием технологии СЛП были получены единичные треки и исследовано влияние технологических параметров процесса СЛП на геометрические характеристики единичных треков и распределение элементов в микроструктуре.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовали навески атомизированных порошков титана и алюминия массой 64 и 36 г соответственно. Их смешивание проводили в шаровой мельнице WiseMix Ball Mill (Южная Корея) в течение 24 ч со скоростью 100 об/мин при соотношении шаров из нержавеющей стали и порошка 10 : 1. На рис. 1 представлены морфология смеси порошков, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 (Чехия), и распределение частиц порошка по размеру.

На машине SLM 280 HL из смеси порошков Ti + + Al в стехиометрическом соотношении 1 : 1 на подложке из чистого алюминия толщиной 6 мм было получено по 3 единичных трека длиной 100 мм за один проход лазера для каждого состояния. Для предотвращения воздействия кислорода рабочая камера была заполнена аргоном (99,9 %). Для каждого отдельного трека мощность лазера составляла 200 Вт в сочетании со скоростью сканирования (v_c) от 300 до 900 мм/с (с шагом 300 мм/с). Толщина слоя поддерживалась постоянной $\delta =$ = 60 мкм.

Для проведения металлографических исследований пластину с полученными треками подвергали электроэрозионной резке и механическому полированию, а затем химическому травлению в реактиве, состоящем из 90 мл H₂O, 2 мл HF и 8 мл



Рис. 1. Морфология смеси порошков Ti + Al (a) и распределение частиц по размеру (δ) **Fig. 1.** Morphology of Ti + Al (a) powder mixture and particle size distribution (δ)



Рис. 2. Схематичное изображение поперечного сечения единичного трека

D – высота, W – ширина, H – глубина Fig. 2. Schematic view of single track cross section

D-height, W-width, H-depth

HNO₃. Морфологию треков изучали в продольном и поперечном сечениях на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 (Чехия), укомплектованном энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD X-MAX производства «Oxford Instruments» и программным обеспечением INCA Energy для проведения микрорентгеноспектрального анализа (MPCA).

На рис. 2 показано схематичное изображение трека в поперечном сечении. Полученные изображения обрабатывали и анализировали с помощью программного обеспечения Adobe Photoshop CS6 и ImageJ.

Результаты и их обсуждение

Морфология единичных треков

На рис. 3 представлена морфология поверхности единичных треков при различных значениях скорости сканирования. Видно, что она оказывает значительное влияние. На наружной поверхности трека, полученного при $v_c = 300$ мм/с, наблюдается ряд небольших капель жидкости, выплеснувшейся из ванны расплава, затвердевших и сформировавших при этом несколько грубую поверхность по краям. Появление капель скорее всего связано с выбросом пузырьков газа из ванны расплава, образовавшихся из-за испарения алюминия. Также можно наблюдать искажение единичного трека по длине.

При увеличении скорости сканирования до 600 мм/с треки перестают быть стабильными и имеют тенденцию сжиматься вдоль осевого направления, образуя «шарик» на поверхности. Как было установлено авторами [24], существует интервал значений v_c , в котором след плавления сохраняется однородным, однако треки становятся прерывистыми (так называемый эффект шарика), если скорость сканирования находится вне этого интервала.

Кроме того, в работе [20] выявлено, что эффект «скатывания» при высокой скорости сканирования в основном обусловлен значительной конвекцией Марангони и нестабильностью капиллярной жидкости в расплавленной ванне. Это приводит к тому, что жидкость кристаллизуется по направлению к центру единичного трека. В этом случае фронт затвердевания жидкости нарушается, а затем прерывается после затвердевания из-за образования больших шариков.

Стоит отметить, что повышение v_c приводит к появлению пор, которые, как видно из рис. 3, *б*, сконцентрированы именно в образовавшемся шарике. При $v_c = 900$ мм/с сформировалась нестабильная дорожка, при этом на поверхности трека



Рис. 3. Морфология поверхности единичных треков в поперечном сечении при различных скоростях сканирования лазера, мм/с: 300 (*a*), 600 ($\boldsymbol{\delta}$) и 900 (\boldsymbol{s}) (СЭМ) Fig. 3. Surface morphology of single tracks in cross section at different laser scanning speeds, mm/s: 300 (*a*), 600 ($\boldsymbol{\delta}$) and 900 (\boldsymbol{s}) (SEM)



Рис. 4. Структура единичных треков в поперечном сечении при различных скоростях сканирования лазера, мм/с: 300 (*a*), 600 (*б*) и 900 (*b*) (СЭМ)

Fig. 4. Structure of single tracks in cross section at different laser scanning speeds, mm/s: 300 (a), 600 (b) and 900 (c) (SEM)

наблюдается еще большее количество выплеснувшихся из расплава и затвердевших капель по сравнению с картиной при $v_c = 600$ мм/с.

Геометрические характеристики расплавленной ванны

Очевидно, что морфология ванны расплава сильно зависит от параметров процесса СЛП, в данном случае от скорости сканирования лазера (рис. 4), и прослеживается некоторая зависимость. При $v_c = 300$ мм/с (рис. 4, *a*) проплавление подложки произошло по всей площади контакта с единичным треком. Ширина трека составила W == 180 мкм, в то время как глубина проплавления H = 30 мкм, а высота трека D = 14 мкм. С увеличением v_c с 300 до 600 мм/с наблюдалось уже неполное проплавление подложки. В данном случае параметры единичного трека составили W = 194 мкм, D = 21 мкм и H = 22 мкм. Повышение скорости сканирования до 900 мм/с привело к значительным изменениям в морфологии трека: его высота выросла более чем в 4 раза (D = 88 мкм) по сравнению с процессом при $v_{\rm c} = 600$ мм/с и более чем в 6 раз при $v_c = 300$ мм/с. Скорее всего это связано со слишком высокой скоростью, так как за столь короткий промежуток времени выделилось недостаточно энергии, необходимой для полного расплавления порошка и формирования ванны расплава трека. В данном случае практически полностью отсутствует контакт единичного трека с подложкой, а в месте, где произошло проплавление, глубина составила Н = 8 мкм. Ширина трека при этом уменьшилась до W = 136 мкм.

Анализ структуры

Для анализа структуры полученных треков из стехиометрической смеси порошков Ti + Al были проведены микроструктурные исследования. Оценивали равномерность распределения Ti и Al в поперечном сечении треков с использованием полученных карт распределения элементов. С помощью MPCA определяли структурные составляющие (рис. 5).

Из анализа карт распределения элементов поперечного сечения получившегося при $v_c = 300$ мм/с трека видно, что перемешивание бассейна в процессе плавления произошло неравномерно, и наблюдается ликвация по сечению (см. таблицу). В нижней части трека содержание титана составляет примерно 62 ат.%, а алюминия — почти 38 ат.%. В центральной же части наблюдается обратная зависимость. У вершины трека содержание титана составляет всего 4,57 ат.%. С увеличением скорости сканирования лазера до 600 мм/с в центральной части трека концентрации Ті и Al остаются неизменными, как и при $v_c = 300$ мм/с.

Химический состав полученных Ti + Al единичных треков

Chemical composition of Ti + Al single tracks obtained

№ спектра	Хим.сос	Connaca	
на рис. 5	Ti	Al	Сумма
156	35,41	64,59	100
157	62,05	37,95	100
158	4,57	95,43	100
142	49,76	50,24	100
143	8,89	91,11	100
144	36,1	63,9	100
150	99,63	0,37	100
151	99,45	0,55	100
152	62,0	38,0	100



Рис. 5. Результаты микрорентгеноспектрального анализа единичных треков при различных скоростях сканирования лазера, мм/с: 300 (a), 600 (δ) и 900 (b) **Fig. 5.** Results of *X*-ray microanalysis for single tracks at different laser scanning speeds, mm/s: 300 (a), 600 (δ) and 900 (b)

В левой части трека произошло равномерное перемешивание порошков, и отношение Ti/Al составляет примерно 50/50, а правая область содержит алюминий с небольшим количеством титана (8,89 ат.%). При максимальной скорости сканирования (900 мм/с) наблюдается равномерное распределение элементов Ti и Al по всей площади, и их содержания составляют 62 и 38 ат.% соответственно. При этом нельзя выделить каких-то иных зон, как в случаях с меньшей скоростью сканирования. Однако четко различимы области, где не произошло расплавления частиц порошка титана при контакте с лазером, скорее всего по причине недостаточной мощности лазерного пучка при столь высокой скорости сканирования.

Выводы

1. Из стехиометрической смеси порошков титана и алюминия были получены единичные треки, в которых исследовалось влияние скорости сканирования лазера на распределение элементов и морфологию в продольном и поперечном сечениях. 2. Установлено, что увеличение скорости сканирования приводит к искажению дорожки трека и формированию «шариков» на поверхности из-за значительной конвекциии Марангони и нестабильности капиллярной жидкости в расплавленной ванне. Отмечено, что поры, образовавшиеся на поверхности трека, в основном сконцентрированы именно в шариках.

3. Повышение скорости сканирования оказывает влияние на морфологию трека: в частности, уменьшаются смачиваемость подложки и глубина ванны трека. При $v_c = 900$ мм/с проплавления подложки практически не наблюдалось. При этом высота трека увеличилась до 6 раз, а его ширина уменьшилась в 1,3 раза.

4. Из анализа карт распределения элементов поперечного сечения получившегося при скоростях сканирования 300 и 600 мм/с трека следует, что перемешивание бассейна в процессе плавления происходит неравномерно. При $v_c = 900$ мм/с распределение элементов Ті и Аl было равномерным по всей площади, однако четко различимы области, где расплавления частиц порошка титана при контакте с лазером не произошло.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90077.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90077.

Литература/References

- Holec D., Legut D., Isaeva L., Souvatzis P., Clemens H., Mayer S. Interplay between effect of Mo and chemical disorder on the stability of β/β₀-TiAl phase. *Intermetallics*. 2015. Vol. 61. P. 85–90. DOI: 10.1016/j.intermet. 2015.03.001.
- Pflumm R., Friedle S., Schütze M. Oxidation protection of γ-TiAl-based alloys: A review. Intermetallics. 2015. Vol. 56. P. 1–14. DOI:10.1016/j.intermet.2014.08.002.
- Shanmugasundaram T., Guyon J., Monchoux J.P., Hazotte A., Bouzy E. On grain refinement of a γ-TiAl alloy using cryo-milling followed by spark plasma sintering. *Intermetallics.* 2015. Vol. 66. P. 141–148. DOI: 10.1016/j. intermet.2015.07.007.
- Kenel C., Leinenbach C. Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidlysolidified ternary Ti– Al–(Nb, Mo) alloys. *Intermetallics*. 2016. Vol. 69. P. 82– 89. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.10.018.
- 5. Appel F., Clemens H., Fischer F.D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides. Progr. Mater.

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 2021 • Vol. 27 • № 4

Sci. 2016. Vol. 81. P. 55—124. DOI: 10.1016/j.pmatsci. 2016.01.001.

- Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. Adv. Eng. Mater. 2013. Vol. 15. P. 191–215. DOI: 10.1002/adem.201200231.
- Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Mater. High Temp.* 2016. Vol. 33. P. 549–559. DOI: 10.1080/09603409.2016. 1183068.
- Yang Y., Wen S., Wei Q., Li W., Liu J., Shi Y. Effect of scan line spacing on texture, phase and nanohardness of TiAl/TiB₂ metal matrix composites fabricated by selective laser melting. J. Alloys Compd. 2017. Vol. 728. P. 803– 814. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.053.
- Li W., Liu J., Zhou Y., Wen S., Tan J., Li S., Wei Q., Yan C., Shi Y. Texture evolution, phase transformation mechanism and nanohardness of selective laser melted Ti– 45A1–2Cr–5Nb alloy during multi-step heat treatment process. *Intermetallics*. 2017. Vol. 85. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.01.016.
- Li W., Liu J., Zhou Y., Wen S., Wei Q., Yan C., Shi Y. Effect of substrate preheating on the texture, phase and nanohardness of a Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting. *Scripta Mater.* 2016. P. 13–18. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.02.022.
- Yang J., Han J., Yu H., Yin J., Gao M., Wang Z., Zeng X. Role of molten pool mode on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy. *Mater. Design*. 2016. Vol. 110. P. 558-570. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.08.036.
- Wu J., Wang X.Q., Wang W., Attallah M.M., Loretto M.H. Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi₁₀Mg. Acta Mater. 2016. Vol. 117. P. 311–320. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.012.
- Wang Z., Guan K., Gao M., Li X., Chen X., Zeng X. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting. J. Alloys Compd. 2012. Vol. 513. P. 518–523. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011. 10.107.
- Zhou Y, Wen S.F., Song B., Zhou X., Teng Q., Wei Q.S., Shi Y.S. A novel titanium alloy manufactured by selective laser melting: Microstructure, high temperature oxidation resistance. *Mater. Design.* 2016. Vol. 89. P. 1199– 1204. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.092.
- Ma Y., Cuiuri D., Hoye N., Li H.J., Pan Z.X. The effect of location on the microstructure and mechanical properties of titanium aluminides produced by additive layer manufacturing using in-situ alloying and gas tungsten arc welding. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 631. P. 230–240. DOI: 10.1016/j.msea.2015.02.051.

- Löber L., Schimansky F.P., Kühn U., Pyczak F., Eckert J. Selective laser melting of a beta-solidifying TNM-B1 titanium aluminide alloy. J. Mater. Proces. Technol. 2014. Vol. 214. P. 1852–1860. DOI: 10.1016/j.jmatprotec. 2014.04.002.
- Löber L., Biamino S., Ackelid U., Sabbadini S., Epicoco P., Fino P., Eckert J. Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides. In: Proc. 22-nd Inter. Symp. Solid Freeform Fabrication. 2011. P. 547–556.
- Gussone J., Hagedorn Y.C., Gherekhloo H., Kasperovich G., Merzouk T., Hausmann J. Microstructure of γ-titanium aluminide processed by selective laser melting at elevated temperatures. Intermetallics. 2015. Vol. 66. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.07.005.
- Li W., Liu J., Wen S.F., Wei Q.S., Yan C.Z., Shi Y.S. Crystal orientation, crystallographic texture and phase evolution in the Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting. *Mater. Charact.* 2016. Vol. 113. P. 125–133. DOI: 10.1016/j.matchar.2016.01.012.
- 20. Gu D.D., Hagedorn Y.C., Meiners W., Meng G.B., Batista R.J.S., Wissenbach K., Poprawe R. Densification be-

havior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 3849–3860. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.04.006.

- Shi X., Ma S., Liu C., Wu Q. Parameter optimization for Ti-47Al-2Cr-2Nb in selective laser melting based on geometric characteristics of single scan tracks. *Opt. Laser Technol.* 2017. Vol. 90. P. 71-79. DOI: 10.1016/j. optlastec.2016.11.002.
- Thomas M. Progress in the understanding of the microstructure evolution of direct laser fabricated TiAl. Mater. Sci. Forum. 2016. Vol. 879. P. 1939–1944. DOI: 10.4028/ www.scientific.net/MSF.879.1939.
- Casalino G., Campanelli S.L., Ludovico A.D. Laser-arc hybrid welding of wrought to selective laser melt stainless steel. *Inter. J. Adv. Manufact. Technol.* 2013. Vol. 68. P. 209–2016. DOI: 10.1007/s00170-012-4721-z.
- Gusarov A.V., Yadroitsev I., Bertrand P., Smurov I. Heat transfer modelling and stability analysis of selective laser melting. *Appl. Surf. Sci.* 2007. Vol. 254. P. 975–979. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.08.074.

УДК: 621.7.044.4 + 539.25

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-59-69

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АА2В06-О СИСТЕМЫ Al-Cu-Mg

© 2021 г. Б.Б. Хина^{1,2}, А.И. Покровский², Shi-Hong Zhang³, Yong Xu³, Da-Yong Chen³, А.А. Марышева²

¹ Белорусская государственная академия авиации, г. Минск, Беларусь

² Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

³ Институт исследования металлов Китайской академии наук, г. Шеньян, Китай

Статья поступила в редакцию 03.05.21 г., доработана 29.06.21 г., подписана в печать 02.07.21 г.

Аннотация: Исследованы механические свойства при растяжении и микроструктура авиационного алюминиевого сплава АА2B06-О системы Al-Cu-Mg при малых $(0,001-1,0 \text{ c}^{-1})$ и высоких $(1293-5045 \text{ c}^{-1})$ скоростях деформации. При относительно медленном (квазистатическом) растяжении скорость деформации слабо влияет на механические характеристики. При быстром (динамическом) нагружении повышение скорости деформации приводит к существенному (почти в 2 раза) одновременному увеличению предела прочности сплава при растяжении и его пластичности (относительного удлинения до разрушения) при почти неизменном пределе текучести. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлен гомогенный характер пластической деформации на микроуровне при медленном нагружении и негомогенный – при быстром, проявляющийся в ее локализации в виде адиабатических микрополос сдвига, в которых формируются сложные дислокационные структуры, такие как сплетения дислокаций, дипольные и мультипольные конфигурации. В отдельных участках микрополос сдвига наблюдается первая стадия динамической рекристаллизации из-за выделяющейся теплоты локализованной пластической деформации. Показано, что смена механизма деформации при переходе от квазистатического к динамическому растяжению является причиной значительного изменения механического поведения материала. Таким образом, одновременное повышение прочности и пластичности может иметь место не только в наноструктурированных сплавах, полученных методами интенсивной пластической деформации (например, равноканальным угловым прессованием), но и при высокоскоростной деформации алюминиевого сплава с «обычной» микроструктурой после прокатки и низкотемпературного отжига. Экспериментальные результаты открывают новые перспективы практического применения методов высокоскоростной импульсной деформации, таких как гидроударная штамповка, для получения деталей сложной формы из листовых заготовок за одну операцию вследствие значительного улучшения технологической пластичности материала.

Ключевые слова: гидроударная штамповка, алюминиевые сплавы, высокоскоростная деформация, механические свойства, технологическая пластичность, микроструктура, дислокации, адиабатические микрополосы сдвига.

Хина Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры естественных и общетехнических дисциплин Белорусской государственной академии авиации (БГАА) (220096, Беларусь, г. Минск, ул. Уборевича, 77); гл. науч. сотрудник лаборатории высоких давлений и специальных сплавов (ВДСС) Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси (ФТИ НАН Беларуси) (220141, г. Минск, ул. Купревича, 10). E-mail: khina_brs@mail.ru.

Покровский А.И. – канд. техн. наук, зав. лабораторией ВДСС ФТИ НАН Беларуси. E-mail: arturu@tut.by.

Shi-Hong Zhang — профессор, руководитель группы передовых технологий обработки металлов давлением; зам. директора по специальным материалам и устройствам Института исследования металлов Китайской академии наук (ИИМ КАН); директор Центра инженерных исследований прецизионных медных труб (72 Wenhua Road, Shenyang, 110016, Китай). E-mail: shzhang@imr.ac.cn.

Yong Xu — доцент, PhD, член группы передовых технологий обработки металлов давлением ИИМ КАН. E-mail: yxu@imr.ac.cn.

Da-Yong Chen – аспирант в группе передовых технологий обработки металлов давлением ИИМ КАН. E-mail: dychen15b@imr.ac.cn.

Марышева А.А. – науч. сотрудник лаборатории ВДСС ФТИ НАН Беларуси. E-mail: alinabakinovskaja@gmail.com.

Для цитирования: Хина Б.Б., Покровский А.И., Shi-Hong Zhang, Yong Xu, Da-Yong Chen, Марышева А.А. Влияние скорости деформации на микроструктуру и механические свойства алюминиевого сплава AA2B06-O системы Al–Cu–Mg. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. С. 59–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-59-69.

Effect of strain rate on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy AA2B06-O of the Al-Cu-Mg system

B.B. Khina^{1,2}, A.I. Pokrovsky², Shi-Hong Zhang³, Yong Xu³, Da-Yong Chen³, A.A. Marysheva²

¹ Belorussian State Aviation Academy, Minsk, Belarus

² Physicotechnical Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

³ Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China

Received 03.05.2021, revised 29.06.2021, accepted for publication 02.07.2021

Abstract: The study covers the tensile properties and microstructure of AA2B06-O aerospace aluminum alloy (Al–Cu–Mg system) at low $(0.001-1.0 \text{ s}^{-1})$ and high (1293–5045 s⁻¹) strain rates. The stain rate at relatively slow (quasistatic) tension has a small effect on mechanical properties. Rasing strain rate at fast (dynamic) loading results in a substantial (nearly twofold) simultaneous increase in the ultimate tensile strength and plasticity (elongation to failure) of the alloy with the yield stress virtually unchanged. Transmission electron microscopy revealed a homogeneous nature of plastic deformation on the microlevel at slow loading and inhomogeneous one at fast loading. The latter is observed as localized deformation in the form of adiabatic microshear bands where complex dislocation structures are formed such as dislocation tangles, dipole and multipole configurations. The first stage of dynamic recrystallization is observed in certain domains of microshear bands due to the heat released at localized plastic deformation. It was shown that the changeover of deformation mechanisms when passing from the quasistatic to dynamic tension causes a significant change in mechanical behavior of the material. Thus, a simultaneous increase in both strength and plasticity can take place not only in nanostructured materials obtained by severe plastic deformation techniques (e.g. equal channel angular pressing), but also at the high strain rate deformation of an aluminum alloy having an «ordinary» microstructure after rolling and low-temperature annealing. The experimental results open up new prospects for practical application of high strain rate pulse deformation methods, such as impact hydroforming, for producing complex-shape articles from sheet blanks in one operation due to substantially improved technological plasticity of the material.

Keywords: impact hydroforming, aluminum alloys, high strain rate deformation, mechanical properties, technological plasticity, microstructure, dislocations, adiabatic microshear bands.

Khina B.B. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of natural and general engineering sciences, Belorussian State Aviation Academy (BSAA) (77 Uborevich Str., Minsk, 220096, Belarus); Principal research scientist of the Laboratory of high pressures and special alloys (HPSA), Physicotechnical Institute, National Academy of Sciences of Belarus (PhTI NASB) (10 Kuprevich str., Minsk, 220141, Belarus). E-mail: khina_brs@mail.ru.

Pokrovsky A.I. - Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of HPSA, PhTI NASB. E-mail: arturu@tut.by.

Shi-Hong Zhang – Prof., Leader of Advanced metal forming technology (AMFT) group, Vice Director of special materials and devices, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences (IMR CAS), Director of Engineering research centre for precision copper tubes (ERC/PCT) CAS (72 Wenhua Road, Shenyang, 110016, China). E-mail: shzhang@imr.ac.cn.

 $\label{eq: Yong Xu-Associate prof., PhD, Member of AMFT Group, IMR CAS. E-mail: yxu@imr.ac.cn.$

 $\textbf{Da-Yong Chen}-PhD \ student \ of \ AMFT \ Group, \ IMR \ CAS. \ E-mail: \ dychen 15b@imr.ac.cn.$

Marysheva A.A. - Researcher, Laboratory of HPSA, PhTI NASB. E-mail: alinabakinovskaja@gmail.com.

For citation: Khina B.B., Pokrovsky A.I., Shi-Hong Zhang, Yong Xu, Da-Yong Chen, Marysheva A.A. Effect of strain rate on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloy AA2B06-O of the Al–Cu–Mg system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 59–69 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-59-69.

Введение

В Физико-техническом институте НАН Беларуси (г. Минск) был разработан метод гидроударной штамповки листового металла (меди, алюминия, титана и их сплавов, редких и благородных металлов, сталей и пр.) толщиной до 3 мм. Его суть состоит в высокоскоростной деформации листовой заготовки импульсом высокого давления, создаваемого в результате удара бойка по жидкой или эластичной среде (например, полиуретану), заполняющей рабочую камеру установки. При этом массивный боек движется сверху вниз под действием не только силы тяжести, но и давления сжатого воздуха, предварительно закачанного в пневмоцилиндр, находящийся над бойком [1].

На рис. 1 приведены схема получения детали типа «стакан» из тонколистового металла методом гидроударной штамповки и примеры получаемых осесимметричных и несимметричных изделий [1]. На рис. 1, *а* слева показано исходное положение после установки плоской заготовки *1* и ее фиксирования прижимом *5*, а справа — начальная ста-



Рис. 1. Схема гидроударной штамповки через жидкую среду (*a*) и примеры получаемых изделий из листового металла (*б*)

1 – заготовка, 2 – матрица, 3 – вкладыш, 4 – центрирующая шайба, 5 – прижим, 6 – рабочая камера, 7 – боек, 8 – обойма, 9 – зажимная плита

Fig. 1. Schematic of impact hydroforming (*a*) and examples of articles produced from sheet metal (δ) 1 – blank, 2 – die, 3 – insert, 4 – centering rim, 5 – blank holder, 6 – working chamber, 7 – hammer, 8 – shell ring, 9 – clamp block

дия деформации при ударе бойка 7 о жидкость в рабочей камере *6*.

Особенностями процесса являются кратковременность приложения нагрузки (300-600 мкс) и отсутствие пуансона, роль которого выполняет передающая среда. При этом возможно регулировать энергию и длительность ударного импульса за счет изменения давления в пневмоцилиндре, а также изменять форму ударной волны путем замены бойка. Это обеспечивает более высокую по сравнению с обычной штамповкой технологическую деформируемость материала, лучшую заполняемость формы, возможность осуществления глубокой вытяжки за одну операцию, меньшую вероятность образования трещин, особенно при обработке труднодеформируемых материалов. Процесс является быстропереналаживаемым и перспективным для применения в единичном и мелкосерийном производстве, когда требуется оперативно изготовить небольшую партию деталей сложной формы за одну или несколько операций. В частности, такая ситуация характерна для авиакосмической техники, когда на стадии создания опытных образцов необходимо быстро скомпоновать и опробовать новую модель летательного аппарата.

Указанные технологические особенности связаны с изменением пластических свойств металла при высокоскоростной деформации под действием удара. Выполненные ранее исследования гидроударной штамповки полусферических колпачков диаметром 65 мм из листовых заготовок сплава AA5A06-O (система Al—Mg) толщиной 1 мм показали, что максимальная скорость бойка в момент соударения с жидкостью, при которой не происходит растрескивание металла, составляет $\approx 121,5$ м/с, и при этом скорость деформации достигает $\approx (2 \div 3) \cdot 10^3$ с⁻¹ [2, 3]. В работе [4] изучены технологическая деформируемость и утонение сплава AA2B06-O (система Al—Cu—Mg) при получении полусферических колпачков диаметром 51,2— 83,6 мм из плоской заготовки и построены диаграммы зависимости предельной степени вытяжки от энергии удара.

В связи с вышеизложенным целью данной работы являлось исследование механических свойств и микроструктуры авиационного алюминиевого сплава при переходе от малых к высоким скоростях деформации и оценка возможного механизма пластической деформации.

Материал и методика исследований

В качестве материала для исследования был выбран алюминиевый сплав марки AA2B06-O системы Al—Cu—Mg, используемый в аэрокосмической промышленности Китая, который поставляется в прокатанном состоянии в виде листа. Его химический состав представлен ниже, мас.%:

Cu3,58	Si0,063
Mg 1,76	Ti0,012
Mn0,56	Be 0,0017
Fe0,16	А1Основа
Zn0.015	

Как видно, сплав АА2В06-О является аналогом российского Д16ч по ГОСТ 4784-2019, состав которого следующий, мас.%:

Cu 3,8—4,9	Zn≤0,25
Mg1,2—1,8	Si≤0,20
Mn0,3—0,9	Ti≤0,15
Fe≤0,30	Cr≤0,10

а также сплава 2124 по ISO 209:2007 и американского — UNS A92124.

Механические свойства листа из алюминиевого сплава AA2B06-O в состоянии поставки (для инженерного напряжения $\sigma = F/A_0$, где F — сила, A_0 — исходная площадь поперечного сечения) приведены ниже:

— предел прочности при растяжении $\sigma_{\rm B} = 189 \, {\rm M}\Pi {\rm a};$

- предел текучести $\sigma_v = 58,2 \text{ M}\Pi a;$
- относительное удлинение при разрушении $\delta = 15 \%$.

Образцы для испытаний вырезали вдоль направления прокатки из закупленного прокатанного листа (в состоянии поставки) и подвергали низкотемпературному отжигу (t = 180 °C, $\tau = 1$ ч) для снятия внутренних напряжений.

Эксперименты по определению механических свойств сплава при растяжении осуществляли при температуре 20 °С и влажности 20 %. В квазистатических условиях испытания проводили с малыми и умеренными скоростями деформации $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt = 10^{-3}$, 10^{-2} , 10^{-1} и 1 с⁻¹, а динамическое нагружение — с высокой скоростью $\dot{\varepsilon} = 1000$, 1500, 2000, 3000, 3500 и 5000 с⁻¹.

Форма образца и схема его крепления показаны на рис. 2. Его толщина составляла 1 мм, а длина измерительной базы — 10 мм. Квазистатические испытания проводили на разрывной машине, задавая различную скорость движения подвижной траверсы, чтобы обеспечить требуемую скорость деформации.

Для испытаний на динамическое растяжение с высокими скоростями деформации использовали метод разрезанного стержня Хопкинсона [5] (рис. 3).

Концы образца закрепляются между двумя цилиндрическими штангами, на которых устанавливаются тензометрические датчики. По штангам скользит цилиндрическая втулка-ударник, которая выстреливается с правой стороны сжатым воз-



Рис. 2. Схема крепления образца при испытаниях Размеры приведены в мм

Fig. 2. Schematic of specimen fastening for tests Dimensions are in mm



Рис. 3. Схема испытания образцов при динамическом растяжении *I* – направляющая штанга, 2 – нагружающая штанга, 3 – образец, 4 – тензометрические датчики, 5 – втулка-ударник, 6 – обойма
Fig. 3. Schematic of dynamic tensile test

1 - transmission bar, 2 - incident bar, 3 - specimen, 4 - strain gauges, 5 - striker bushing, 6 - yoke

духом либо пороховым зарядом (последнее — для достижения скорости ударника более 500 м/с) [6]. Правая штанга служит направляющей, а левая, на которой жестко закреплена обойма, обеспечивает высокоскоростное нагружение: втулка ударяется об обойму и быстро тормозится, выполняя динамическое растяжение образца (рис. 3). Варьирование давления воздуха обеспечивает различную скорость движения ударника и, соответственно, разную скорость деформации, значение которой уточняется по показаниям тензодатчиков. Подобная методика может обеспечивать скорость деформации до $10^4 c^{-1}$ [6, 7].

Микроструктуру сплава в исходном и деформированном состояниях исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), дифракции обратнорассеянных электронов (electron backscatter diffraction — EBSD), рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Микроструктура в исходном состоянии

По данным СЭМ в режиме ориентационной визуализирующей микроскопии [8] (orientation imaging microscopy — OIM) с использованием EBSD микроструктура исследуемого сплава AA2B06-О после отжига (для снятия внутренних напряжений) состоит из зерен, вытянутых в направлении прокатки. Их продольный размер составляет 50—200 мкм, а поперечный — 20—50 мкм (рис. 4). Видно, что при отжиге рекристаллизация не произошла.

По данным ПЭМ в микроструктуре исходного сплава на общем светлом фоне (матрица твердого раствора на основе алюминия) видны темные включения первичных (крупные, с формой, близкой к сферической) и вторичных (мелкие вытянутые частицы) фаз (рис. 5). Согласно [9, 10] и те и другие являются фазами S-Al₂CuMg и Al₂₀Cu₂Mn₃, которые могут как формироваться при кристалли-



Рис. 4. Микроструктура алюминиевого сплава AA2B06-O в исходном состоянии (CЭM + EBSD) **Fig. 4.** Microstructure of aluminum alloy AA2B06-O in the initial state (SEM + EBSD)



Рис. 5. Микроструктура алюминиевого сплава AA2B06-O в исходном состоянии (ПЭМ) **Fig. 5.** Microstructure of aluminum alloy AA2B06-O in the initial state (TEM)

зации, так и выделяться из твердого раствора. Наличие дисперсных включений интерметаллических фаз является наиболее вероятной причиной отсутствия рекристаллизации.

Результаты статических и динамических испытаний

Диаграммы напряжения—деформации при испытаниях на растяжение для квазистатического (медленного) и динамического (быстрого) нагружений (рис. 6) построены для истинного напряжения

$\sigma_t = F/A_i$

и истинной (логарифмической) деформации

$$\varepsilon_t = \ln(l_i/l_0),$$

где F — приложенная сила; A_i и l_i — соответственно площадь поперечного сечения и длина образца в текущий момент времени; l_0 — исходная длина.

Видно, что при квазистатическом растяжении (рис. 6, *a*) скорость деформации весьма слабо влияет на пределы текучести (σ_y) и прочности (σ_B) сплава. С увеличением значений $\dot{\epsilon}$ от 10⁻³ до 1 с⁻¹ несколько возрастает (на 3—4 %) только максимальная степень деформации до разрушения (ϵ_f).

Динамическое нагружение приводит к существенному изменению деформационного поведения материала (рис. 6, б). С повышением скорости деформации от 1293 до 5045 с $^{-1}$ предел текучести (о_v) почти не изменяется, но зато существенно (почти в 2 раза по сравнению со квазистатическим испытанием) возрастают как предел прочности на растяжение ($\sigma_{\rm B}$), так и величина ε_f , т.е. одновременно повышаются прочность и пластичность, что является нетипичным: обычно при увеличении прочности снижается пластичность, и наоборот. Такое повышение технологической пластичности при высокоскоростной деформации обеспечивает целостность материала в процессе глубокой вытяжки листовой заготовки при гидроударной штамповке.

Полученные результаты частично согласуются с данными работ по высокоскоростной деформации сталей [6, 7, 11, 12]. Ранее одновременное повышение характеристик прочности и пластичности либо возрастание прочности без ухудшения пластичности наблюдалось при малых скоростях ($\dot{\epsilon} \sim 10^{-3}$ + 10^{-2} с⁻¹) только для объемных нано- или субмикрокристаллических материалов, получен-



Рис. 6. Кривые напряжения–деформации для квазистатических (*a*) и динамических (*б*) испытаний на растяжение сплава AA2B06-O $a - \dot{\epsilon} = 10^{-3} \div 1 \text{ c}^{-1};$ *б* - 1293 \pm 5045 c⁻¹

Fig. 6. Stress-strain curves for AA2B06-O alloy for quasi-static (*a*) and dynamic ($\boldsymbol{\delta}$) tensile tests $\boldsymbol{a} - \dot{\boldsymbol{\epsilon}} = 10^{-3} \div 1 \text{ s}^{-1}$; $\boldsymbol{\delta} - 1293 \div 5045 \text{ s}^{-1}$

ных путем спекания наночастиц [13] (медь), либо методами интенсивной пластической деформации, например равноканальным угловым прессованием (РКУП) [14] (алюминий и его сплавы), или кручением под высоким давлением (high-pressure torsion — HPT) [15] (сплав Al—Si).

Следует отметить, что в разных сплавах при различных условиях (исходная микроструктура, вид испытаний — сжатие или растяжение) увеличение скорости деформации по-разному влияет на механические свойства. Так, по данным [16], при динамическом растяжении сплавов AA5754 (2,60—3,60 % Mg, < 0,5 % Mn, < 0,3 % Cr, < 0,4 % Si) и AA5182 (4,5 % Mg, 0,35 % Mn) их пластичность (ε_f) при $\dot{\varepsilon} = 600$ с⁻¹ существенно снижалась по сравнению с квазистатической деформацией ($\dot{\varepsilon} = 3,3\cdot10^{-3}$ с⁻¹), а затем повышалась с увеличени-

ем скорости деформации, приближаясь при $\dot{\epsilon} = 1500 \, c^{-1} \, \kappa$ значению, полученному при квазистатических условиях. При этом предел прочности ($\sigma_{\rm R}$) возрастал незначительно.

По литературным данным механизм высокоскоростной деформации сильно зависит от химического состава сплава, его исходной структуры, полученной предварительной обработкой, и от вида нагружения. Например, согласно [15], одновременное повышение показателей прочности и пластичности сплава Al-7%Si со средним размером зерен ~0,5÷5,0 мкм, достигнутым в результате предварительного НРТ под давлением 6 ГПа при температуре 298 К, обусловлено увеличением роли зернограничного проскальзывания по высокоугловым границам зерен. В работе [17] изучены микроструктура и изменение фазового состава предварительно наклепанной нержавеющей стали аустенитного класса 304L (<0,03 % С, 18,0-20,0 % Cr, 8,0—12,0 % Ni) при динамическом растяжении с $\dot{\varepsilon} = 10^2 \div 5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ и показано, что с повышением величины наклепа и скорости деформации изменяется механизм деформации: возрастает количество двойников, а в полосах сдвига формируется α'-мартенсит.

По данным [18] динамическое сжатие алюминиевого сплава AA6061-T6 (0,8-1,2 % Mg, 0,15-0,40 % Cu, 0,4—0,8 % Si, 0,04—0,35 % Cr) при $\dot{\epsilon}$ = $= 750 \div 2000 \text{ c}^{-1}$ приводит к локализации пластической деформации в узких адиабатических полосах сдвига, в которых формируются мелкие (0,6 мкм) зерна в результате динамической рекристаллизации. Формирование адиабатических полос сдвига наблюдалось также при высокоскоростной деформации сжатия ($\dot{\epsilon}$ до 10³ с⁻¹) титана с размером зерен 120 нм, полученного путем предварительного РКУП [19]. При этом внутри адиабатических полос сдвига формировались зерна меньшего размера (40 нм), и для объяснения этого явления авторами [19] был предложен механизм ротационной динамической деформации.

Электронно-микроскопическое исследование

Для оценки возможного механизма высокоскоростной деформации выполнено исследование микроструктуры деформированного сплава АА2В06-О методом ПЭМ. После квазистатической деформации происходит некоторое изменение формы (вытягивание) как мелких удлиненных, так и более крупных сферических включений *S*-фазы Al₂CuMg. Это наблюдается на ПЭМ-изображениях, полученных вдали от зоны излома образца: отчетливо видны дислокации в матрице сплава (рис. 7, *a*) и их скопления возле включений (рис. 7, δ), однако их плотность невысока.

Вблизи зоны излома (рис. 7, *в*) фиксируется весьма высокая плотность дислокаций в металлической матрице. Это связано с тем, что у вершины трещины, распространяющейся в вязкой



Рис. 7. Микроструктура алюминиевого сплава AA2B06-O (ПЭМ) после квазистатической деформации в различных зонах: вдали от зоны излома (*a*, *б*) и возле него (*в*)

Fig. 7. Microstructure of aluminum alloy AA2B06-O (TEM) after quasi-static deformation in different zones: far from the fracture zone (a, δ), close to the fracture zone (a)

металлической матрице алюминиевого сплава, генерируется большое число дислокаций, которые «разбегаются» от вершины в стороны по плоскостям скольжения. Перед трещиной имеет место существенная пластическая деформация. Она сопровождается работой источников Франка—Рида в матрице перед трещиной, взаимодействием дислокаций и образованием их скоплений. При этом видно, что дислокации распределены почти равномерно в матрице и скапливаются у границы с включением (светлое пятно в центре на рис. 7, *в*). Таким образом, вблизи излома имеет место почти гомогенная (нелокализованная) пластическая деформация материала.

Как известно, при традиционном (квазистатическом) испытании на растяжение при напряжении, соответствующем пределу прочности $\sigma_{\rm B}$, происходит образование шейки, т.е. имеет место макроскопическая локализация пластической деформации. Однако, как видно из рис. 7, *в*, на микроуровне вблизи излома, т.е. в районе шейки, пластическая деформация является гомогенной.

При динамической деформации отмечается иная картина. Как видно на рис. 8, a, вдали от излома образца дислокации распределены неравномерно — имеются более светлые области, где визуально наблюдаемая плотность дислокаций существенно меньше, чем в других (более темных) областях, что отчетливее выявляется при большем увеличении (рис. 8, δ). Это свидетельствует о негомогенной пластической деформации материала. Особенно явно это явление наблюдается вблизи излома (рис. 8, ϵ): имеются явно выраженные почти параллельные полосы с высокой плотностью дислокаций (темные) и с существенно более низкой плотностью (светлые).

Такое явление известно при высокоскоростной деформации сталей и сплавов и называется «ади-



Рис. 8. Микроструктура алюминиевого сплава (ПЭМ) после динамической деформации вдали от излома (*a*, *б*) и возле него (*в*, *г*)

Fig. 8. Microstructure of aluminum alloy (TEM) after dynamic deformation: far from the fracture zone (a, δ) , close to the fracture zone (a, c)

абатическими полосами сдвига» [18, 21]. Они возникают в результате микроскопической локализации пластической деформации, и в них возможна динамическая рекристаллизация из-за кратковременного разогрева [22]. Ширина полос сдвига составляет от 0,5 до 0,1 мкм для разных материалов и условий деформации. В работах [23—25], где исследована деформация сжатия при $\dot{\epsilon}$ = 17,7÷606 с⁻¹ технически чистого алюминия A199.5 (99,5 % Al) и сплавов AlCu4Zr (4 % Cu, 0,5 % Zr), AlMg5 (5,5 % Mg) и AlZn6Mg2,5CuZr (6 % Zn, 2,6 % Mg, 1,5 % Cu, 0,4 % Zr), они названы «микрополосами сдвига», и их ширина уменьшается с увеличением степени деформации, которая варьировалась в пределах $\epsilon = 0.\pm0.62$.

В светлых полосах видны мелкие участки диаметром около 100 нм, различающиеся по оттенку и контрастности (см. рис. 8, в). Подобные участки отчетливо заметны при большем увеличении на рис. 8, г (справа от вертикальной пунктирной линии и вблизи угла пунктирного квадрата). Они могут быть интерпретированы как новые мелкие зерна, т.е. как проявление первой стадии динамической рекристаллизации из-за выделяющейся теплоты пластической деформации, локализованной в адиабатической полосе сдвига. Также при большем увеличении выявляется дислокационная структура микрополосы сдвига, включающая сложные дислокационные конфигурации: сплетения дислокаций и скопления прямых отрезков (в квадратной области, выделенной пунктирными линиями, и справа от угла квадрата на рис. 8, г), похожих на дислокационные диполи или мультиполи. Они могли сформироваться в результате взаимодействия скользящих дислокаций со стопорами, например длинными порогами, сидячими дислокациями и др. [26], а также при работе двух или более близкорасположенных источников Франка-Рида [27].

Следовательно, вышеописанный механизм локализованной пластической деформации на микроуровне (формирование микрополос сдвига) обеспечивает наблюдаемые механические свойства материала при динамическом нагружении (см. рис. 6, δ): одновременное повышение предела прочности ($\sigma_{\rm R}$) и пластичности (ε_f).

Выводы

1. Установлено, что для алюминиевого сплава АА2В06-О в исходном состоянии после прокатки и низкотемпературного отжига увеличение скорости деформации растяжения в квазистатическом режиме от 10^{-3} до 1 с⁻¹ не приводит к существенному изменению механических свойств. Однако при динамической деформации растяжения со скоростями $\dot{\epsilon} \approx (1+5) \cdot 10^3$ с⁻¹ происходит одновременное повышение (почти в 2 раза) как предела прочности ($\sigma_{\rm B}$), так и относительной деформации до разрушения (ϵ_f) при незначительном изменении предела текучести сплава.

2. При квазистатическом растяжении дислокации распределены в матрице достаточно равномерно и скапливаются у границы с включениями, а вблизи зоны излома имеет место гомогенная (нелокализованная на микроуровне) пластическая деформация материала.

3. При динамическом режиме растяжения имеет место негомогенная (локализованная на микроуровне) пластическая деформация: формируются адиабатические микрополосы сдвига, в которых наблюдаются сложные дислокационные структуры, такие как сплетения дислокаций, дипольные и мультипольные конфигурации. Кратковременное тепловыделение при интенсивной пластической деформации может привести к протеканию первой стадии динамической рекристаллизации — формированию зародышей новых зерен. Такая смена механизма пластической деформации при переходе от квазистатического к динамическому нагружению обуславливает существенное изменение механического поведения (т.е. кривых напряжения-деформации) сплава АА2В06-О.

4. Показано, что одновременное повышение прочности и пластичности алюминиевого сплава наблюдается не только при наличии наноструктуры, сформированной в материале методами интенсивной пластической деформации (например, РКУП или кручением под высоким давлением), но и при высокоскоростной деформации алюминиевого сплава с обычной микроструктурой (после прокатки и низкотемпературного отжига для снятия внутренних напряжений).

5. Полученные экспериментальные результаты открывают новые перспективы практического применения методов высокоскоростной импульсной деформации, таких как гидроударная штамповка (см. рис. 1), вследствие повышения технологической пластичности материала. При этом расширяются возможности получения за одну операцию тонкостенных изделий сложной формы, которые требуют значительных степеней деформации, из листовых заготовок. Это важно, в частности, для деталей аэрокосмической техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (белорусско-китайский проект Т19КИТГ-001 от 21.06.2019).

Acknowledgments: The research was funded by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research under Belarus-China project T19KИTГ-001 of 21.06.2019.

Литература/References

 Покровский А.И. Развитие технологий пластического формообразования металлов с использованием промежуточных сред (гидродинамическое выдавливание, гидроударная штамповка). Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2016. No. 1. С. 80—92.

Pokrovsky A.I. Development of technologies of plastic metal forming using intermediate media (hydrodynamic extrusion, impact hydroforming). *Izvestiya NAN Belarusi. Ser. fiz.-tekhn. nauk.* 2016. No. 1. P. 80–92 (In Russ.).

- Ma Y., Xu Y., Zhang S.H., Banabic D., El-Aty A.A., Chen D.Y., Cheng M., Song H.W., Pokrovsky A.I., Chen G.Q. Investigation on formability enhancement of 5A06 aluminium sheet by impact hydroforming. CIRP Annals – Manufact. Technol. 2018. Vol. 67. P. 281–284. DOI: 10.1016/j.cirp.2018.04.024.
- Zhang S.H., Ma Y., Xu Y., El-Aty A.A., Chen D.Y., Shang Y.L., Chen G.Q., Pokrovsky A.I. Effect of impact hydroforming loads on the formability of AA5A06 sheet metal. *IOP Conf.* Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 418. No. 1. Art. 012114. DOI: 10.1088/1757-899X/418/1/012114.
- Chen D.Y., Xu Y., Zhang S.H, Ma Y., El-Aty A.A., Banabic D., Pokrovsky A.I., Bakinovskaya A.A. A novel method to evaluate the high strain rate formability of sheet metals under impact hydroforming. J. Mater. Proc. Technol. 2021. Vol. 287. Art. 116553. DOI: 10.1016/j. jmatprotec.2019.116553.
- Hopkinson B. A method of measuring the pressure produced in the detonation of high explosives or by the impact of bullets. *Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A.* 1914. Vol. 213. No. 497-508. P. 437–456. DOI: 10.1098/ rsta.1914.0010.
- Ващенко А.П. Экспериментальные методы и механические свойства конструкционных материалов при высокоскоростной деформации (10²...10⁵ с⁻¹) и

температурах 77...773 К. Проблемы прочности. 2002. No. 3. C. 55-61.

Vashchenko A.P. Experimental methods and mechanical properties of structural materials subjected to high-rate deformation 10^2-10^5 s⁻¹ at temperatures of 77-773 K. *Strength of Materials.* 2002. Vol. 34. No. 3. P. 246-250. DOI: 10.1023/A:1016258314337.

 Степанов Г.В. Упругопластическое деформирование и разрушение материалов при импульсном нагружении. Киев: Наук. думка, 1991.

Stepanov G.V. Elastoplastic deformation and fracture of materials at pulsed loading. Kiev: Naukova dumka, 1991 (In Russ.).

- Brandon D., Kaplan W.D. Microstructural characterization of materials. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2008.
- Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2009 (In Russ.).
- 10. *Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A.* Multicomponent phase diagrams: Applications for commercial aluminum alloys. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- Баландин Вл.Вас., Баландин Вл.Вл., Брагов А.М., Игумнов Л.А., Константинов А.Ю., Ломунов А.К. Высокоскоростное деформирование и разрушение стали 09Г2С. Механика твердого тела. 2014. No. 6. С. 78—85. Balandin VI.Vas., Balandin VI.VI., Bragov A.M., Igumnov L.A., Konstantinov A.Yu., Logumnov A.K. High-rate deformation and fracture of steel 09G2S. Mechanics of Solids. 2014. Vol. 49. No. 6. P. 666—672. DOI: 10.3103/ S0025654414060089.
- Зубов В.И., Степанов Г.В., Широков А.В. Влияние скорости деформации на предел текучести сталей различной прочности. Проблемы прочности. 2003. No. 5. С. 113—122.

Zubov V.I., Stepanov V., Shirokov A.V. Effect of the strain rate on the yield strength of steels of different strength. *Strength of Materials.* 2003. Vol. 35. No. 5. P. 514–520. DOI: 10.1023/B:STOM.0000004540.92311.73.

- 13. *Schaefer H.-E.* Nanoscience: The science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine. Heidelberg etc.: Springer, 2010.
- Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I. Structure and properties of materials produced by severe plastic deformation. In: Fundamentals and engineering of severe plastic deformation (Eds. V.M. Segal, I.J. Beyerlein, C.N. Tome, V.N. Chuvil'deev, V.I. Kopylov). NY: Nova Science Publ., Inc., 2010. P. 291–509.
- 15. *Mungole T., Kumar P., Kawasaki M., Langdon T.G.* The contribution of grain boundary sliding in tensile

deformation of an ultrafine-grained aluminum alloy having high strength and high ductility. *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. No. 10. P. 3549—3561. DOI: 10.1007/s10853-015-8915-2.

- Worswick M.J., Smerd R., Salisbury C.P., Winkler S., Lloyd D.J. High strain rate behaviour of aluminium alloy sheet. Mater. Sci. Forum. 2006. Vol. 519–521. P. 139–146. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.519-521.139.
- Lee W.-S., Lin C.-F. Effects of prestrain and strain rate on dynamic deformation characteristics of 304L stainless steel: Pt. 2. Microstructural study. *Mater. Sci. Technol.* 2002. Vol. 18. No. 8. P. 877–884. DOI: 10.1179/ 026708302225004720.
- Owolabi G., Odoh D., Peterson A., Odeshi A., Whitworth H. Measurement of the deformation of aluminum alloys under high strain rates using high speed digital cameras. *World J. Mechanics*. 2013. Vol. 3. No. 2. P. 112–121. DOI: 10.4236/wjm.2013.32009.
- Li Z., Wang B., Zhao S., Valiev R.Z., Vecchio K.S., Meyers M.A. Dynamic deformation and failure of ultrafine-grained titanium. Acta Mater. 2016. Vol. 125. P. 210–218. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.041.
- 20. *Meyers M.A.* Dynamic behavior of materials. NY: John Wiley & Sons, 1994.
- 21. Dodd B., Bai Y. (Eds.). Adiabatic shear localization:

Frontiers and advances. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2012.

- Murr L.E., Trillo E.A., Pappu S., Kennedy C. Adiabatic shear bands and examples of their role in severe plastic deformation. J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. No. 16. P. 3337– 3360. DOI: 10.1023/A:1016541023502.
- Richert M., Leszczynska B. Structure and properties of dynamically compressed Al99.5 and AlCuZr alloy. J. Alloys Compd. 2004. Vol. 382. P. 305–310. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.06.004.
- Leszczynska-Madej B., Richert M. The effect of strain rate on the evolution of microstructure in aluminium alloys. J. Microscopy. 2010. Vol. 237. Pt. 3. P. 399–403. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2009.03271.x.
- Leszczynska-Madej B., Richert M. The effect of dynamic compression on the evolution of microstructure in aluminium and its alloys. Arch. Metal. Mater. 2013. Vol. 58. No. 4. P. 1097–1103.
- Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. *Honeycombe R.W.K.* The Plastic deformation of metals. London, UK: Edward Arnold Publ. Ltd., 1968.
- Hirsch P.B. Work hardening. In: *The Physics of metals*. Vol. 2. Defects (Ed. P.B. Hirsch). Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1975. P. 189–246.

УДК: 539.2

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ТіN—РЬ-ПОКРЫТИЙ, НАПЫЛЕННЫХ НА СПЛАВ ВТ6 МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2021 г. А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, М.А. Ляховецкий, Ю.С. Павлов, И.А. Грушин, Е.П. Кубатина, И.А. Николаев

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

Статья поступила в редакцию 30.04.21 г., доработана 17.05.21 г., подписана в печать 19.05.21 г.

Аннотация: Методом реакционного магнетронного распыления постоянного тока двух раздельных моноэлементных мишеней Ті и Pb напыляли композитное покрытие состава TiN–Pb на подложку из титанового сплава BT6. Исследования проводили при токах на Pb-катоде 0,2 и 0,1 A и двух фиксированных значениях расхода аргона: 6,0 либо 8,5 см³/мин, меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота. Состав покрытий определяли энергодисперсионным анализом. Показано, что количество свинца в покрытиях составляло от 0,5 до 16 мас.% в зависимости от тока на Pb-катоде и расхода реактивного азота. Для каждого режима напыления оценивали микротвердость и износ покрытий. Установлено, что в зависимости от отношения потоков аргона и азота толщина покрытий менялась от 1,9 до 5,2 мкм. Рентгеноструктурным методом исследовали влияние параметров нанесения магнетронных TiN–Pb-покрытий на их структуру и фазовый состав. Выявлено, что при значениях тока на Pb-катоде, равном 0,2 A, покрытие состоит из Pb и PbO, а при токе 0,1 A – из TiN, Pb и PbO. При этом увеличение отношения потоков аргона и азота приводит к росту доли TiN, повышению интенсивности насыщения поверхности титановой подложки азотом, а также увеличению микротвердости и износостойкости. При всех условиях напыления TiN-покрытие характеризуется типичной текстурой (111), интенсивность которой меняется немонотонно.

Ключевые слова: покрытие, магнетронное распыление, структура, текстура, фазы, нитрид титана, свинец, износ, микротвердость.

Лозован А.А. – докт. техн .наук, профессор кафедры технологий и систем автоматизированного проектирования металлургических процессов (ТиСАПРМП), МАИ (НИУ) (125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Бецофен С.Я. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов (МиТОМ), МАИ (НИУ). E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Ляховецкий М.А. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник кафедры технологии производства двигателей летательных аппаратов (ТПДЛА), МАИ (НИУ). E-mail: maxim.lyakhovetskiy@mai.ru.

Павлов Ю.С. – инженер кафедры ТиСАПРМП, МАИ (НИУ). E-mail: pavlov_yuri93@mail.ru.

Грушин И.А. – канд. техн. наук, ст. инженер кафедры МиТОМ, МАИ (НИУ). E-mail: grushin_ivan@bk.ru.

Кубатина Е.П. – зав. лабораторией кафедры ТиСАПРМП, МАИ (НИУ). E-mail: yekaterina.kubatina@yandex.ru.

Николаев И.А. – инженер кафедры ТПДЛА, МАИ (НИУ). E-mail: racer4500@yandex.ru.

Для цитирования: Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ляховецкий М.А., Павлов Ю.С., Грушин И.А., Кубатина Е.П., Николаев И.А. Структура и свойства композитных TiN—Pb-покрытий, напыленных на сплав вт6 магнетронным распылением постоянного тока. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 4. С. 70—77. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77.

Structure and properties of TiN-Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering

A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, M.A. Lyakhovetskiy, Yu.S. Pavlov, I.A. Grushin, E.P. Kubatina, I.A. Nikolaev

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Received 30.04.2021, revised 17.05.2021, accepted for publication 19.05.2021

Abstract: DC reactive magnetron sputtering of two separate single-element Ti and Pb targets was used to deposit a TiN-Pb composite coating onto a substrate made of the VT6 titanium alloy. The studies were carried out at Pb cathode currents of 0.2 and 0.1 A and two fixed argon

flow rate values of 6.0 or 8.5 cm³/min, and the flow rate of nitrogen supplied to the chamber varying from experiment to experiment. The composition of coatings was determined by energy dispersive analysis. It was shown that the amount of lead in the coatings ranged from 0.5 to 16 wt.% depending on the Pb cathode current and reactive nitrogen consumption. Coating microhardness and wear were determined for each deposition mode. It was found that coating thicknesses varied from 1.9 to 5.2 μ m depending on the ratio of argon and nitrogen fluxes. The effect of TiN–Pb magnetron coating deposition parameters on the structure and phase composition was investigated by *X*-ray diffraction method. It was shown that the coating consists of Pb and PbO at the Pb cathode current of 0.2 A, and of TiN, Pb, and PbO at the current of 0.1 A, while an increase in the ratio of argon and nitrogen fluxes leads to an increase in the fraction of TiN, the intensity of titanium substrate surface saturation with nitrogen, as well as microhardness and wear resistance. Under all deposition conditions the TiN coating features by a typical texture (111), the intensity of which varies nonmonotonically.

Keywords: coating, magnetron sputtering, structure, texture, phases, titanium nitride, lead, wear, microhardness.

Lozovan A.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of technologies and systems for computer-aided design of metallurgical processes (TSCADMP), Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: loz-plasma@yandex.ru.

Betsofen S.Ya. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of materials science and materials processing technology (MSMPT), MAI. E-mail: s.betsofen@gmail.com.

Lyakhovetskiy M.A. – Cand. Sci. (Eng.), Assistant prof., Senior scientist research, Department of technology of production of aircraft engines (TPAE), MAI. E-mail: maxim.lyakhovetskiy@mai.ru.

Pavlov Yu.S. - Engineer, Department of TSCADMP, MAI. E-mail: pavlov_yuri93@mail.ru.

Grushin I.A. - Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MSMPT, MAI. E-mail: grushin_ivan@bk.ru.

Kubatina E.P. - Head of the Laboratory, Department of TSCADMP, MAI. E-mail: yekaterina.kubatina@yandex.ru.

Nikolaev I.A. - Engineer, Department of TPAE, MAI. E-mail: racer4500@yandex.ru.

For citation: Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Lyakhovetskiy M.A., Pavlov Yu.S., Grushin I.A., Kubatina E.P., Nikolaev I.A. Structure and properties of TiN-Pb composite coatings deposited on VT6 alloy by DC magnetron sputtering. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 4. P. 70–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-70-77.

Введение

Титан и его сплавы нашли широкое применение в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной, медицинской и других отраслях промышленности благодаря своим высоким характеристикам, таким как механическая прочность, которая сохраняется при повышенных температурах, отношение прочности к весу, коррозионная стойкость, жаропрочность и другие полезные свойства. Однако основным ограничением использования Ті-сплавов являются их низкие трибологические характеристики [1, 2] фрикционная износостойкость и фреттинг-усталость [3—5].

Для устранения или снижения этих недостатков применяются различные виды обработки поверхности, в том числе лазерная обработка [1, 6], плазменное электролитическое окисление [2] и нанесение различных видов покрытий. Было исследовано большое количество твердых смазочных покрытий (например, TiN, CrN и др.), в том числе композитных (типа TiSiN/TiAlN [7], Ag—TiN [3] и др.), которые существенно повышают сопротивление износу титановых сплавов. Однако обеспечить получение всего комплекса требуемых характеристик с помощью этих покрытий не удалось. Поэтому работы по созданию твердых смазочных покрытий (ТСП) проводятся весьма интенсивно.

Для улучшения трибологических свойств ТСП используются композиции, состоящие из твердой матрицы и мягкого смазочного материала [8]. В настоящее время исследована целая серия подобных покрытий, в которых твердой матрицей являются нитриды переходных металлов, а в качестве смазочного материала используют Cu, Ag, MoS_2 , In, Pb и др. Наиболее подробно изучены композитные покрытия с мягкой смазкой из Cu [9, 10] и Ag [3], причем в основном они представляют собой тройные нитриды. В работе [11] свинец использовался совместно с титаном при формировании композитного покрытия Pb—TiMoS₂.

Для нанесения ТСП применяются различные технологии. Перспективными для промышленного применения безусловно являются постоянно совершенствующиеся методы магнетронного распыления, которые позволяют получать покрытия с высокими прочностью и плотностью, а также возможностью управлять их структурой. Для этих целей и для обеспечения адгезии покрытия к подложке особенно эффективно применение ионного ассистирования процессу осаждения. Ионная бомбардировка растущего покрытия проводится в широком диапазоне энергии ионов: от десятков эВ до десятков кэВ [12—17] в зависимости от решаемых задач, и является весьма мощным инструментом в инженерии поверхности.

Многочисленные исследования структурного состояния ионно-плазменных покрытий (как магнетронных, так и вакуумно-дуговых) показали [18—22], что практически любые изменения энергетических параметров нанесения и состава покрытий приводят к изменениям их фазового состава, дисперсности элементов структуры, кристаллографической текстуры и остаточных макронапряжений. Существенное влияние на структуру и фазовый состав напыленных магнетронами нитридных покрытий оказывает отношение величин расходов аргона и азота [23, 24].

В настоящей работе исследованы структура и свойства композитных покрытий TiN—Pb, осажденных на титановый сплав BT6 (со)распылением моноэлементных (Ti и Pb) катодов двух раздельных магнетронов, изучено влияние отношения расходов аргона и азота на структуру, химический и фазовый составы, толщину, микротвердость и износостойкость покрытий. Для процесса с максимальным значением этого отношения напыление проводили при ионном ассистировании.

Материалы и методы исследований

На рис. 1 приведена используемая в работе схема процесса реакционного магнетронного (со)распыления двух раздельных моноэлементных катодов (титана марки ВТ1-0 и свинца чистотой 99,5%). Протяженные планарные магнетроны с размером обеих мишеней 273×112×10 мм были вертикально размещены в камере на дистанциях мишеньподложка *d* = 100 мм и мишень—ионный источник $d_1 = 160$ мм под углом 90° друг к другу и 45° к подложке. Для снижения возможного переноса распыленных атомов с одного магнетрона на другой рядом с ними установили экраны из стали 304. Размер части экрана, параллельной вертикальной оси (см. рис. 1), составляет 55 мм, т.е. экраны только частично разделяют магнетроны. Газы Аг и N в вакуумную камеру подавались через ионный источник.

Покрытия напыляли на образцы размером Ø25×3 мм из титанового сплава ВТ6. Перед этим их очищали в ультразвуковой ванне в бензине и



Рис. 1. Схема напыления (вид сверху) М1 и М2 – магнетроны; ИИ– ионный источник; *d* = 100 мм, *d*₁ = 160 мм

Fig. 1. Deposition diagram (top view)

M1 and M2 – magnetrons; $\mu\mu$ – ion source; d = 100 mm, $d_1 = 160$ mm

изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем образец устанавливали в камеру на вращающийся держатель, проводили ее откачку диффузионным и роторным насосами до остаточного давления $P_{\text{ост}} = 9 \cdot 10^{-4}$ Па с охлаждением ловушки жид-ким азотом, после чего напускали Ar до давления $P_{\text{Ar}} = 5$ Па и осуществляли очистку поверхности стенок камеры и внутрикамерной оснастки тлеющим разрядом. Далее повторно откачивали камеру до давления $7 \cdot 10^{-4}$ Па и в течение 20 мин проводили очистку заземленной подложки ионами Ar⁺ с энергией $E \sim 1,0$ кэВ с помощью протяженного ионного источника с анодным слоем при давлении $P_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-2}$ Па и средней плотности ионного то-ка $j = 2 \text{ мA/см}^2$.

После очистки подложки ионный источник отключали, запускали вращение держателя с образцом со скоростью 2 об/мин и проводили напыление Ті-подслоя при $P_{\rm Ar} = 1,2\cdot10^{-1}$ Па в течение 20 мин. Затем, поддерживая примерно постоянным поток Ar в камеру на уровне 6,0 либо 8,5 см³/мин и меняя от опыта к опыту расход подаваемого в камеру азота, напыляли подслой TiN в течение 10 мин и покрытие TiN—Pb в течение 720 мин при параметрах процесса, указанных в таблице.

На обр. 8 покрытие наносили с ионным ассистированием при давлении $P_{\rm Ar+N_2} = 0,19$ Па. Оба
№ обр.	I _{Pb} , A	$\begin{array}{c} P_{\mathrm{Ar+N_2}},\\ \Pi \mathrm{a} \end{array}$	<i>Q</i> _{Аг} , см ³ /мин	$Q_{\rm Ar}/Q_{\rm N_2}$	<i>h</i> , мкм	Ti, %	Pb,%	HV _{0,05}	Фазовый состав	V _{TiN} /V _{Pb+PbO}	$P_{hkl}(111)$
1	0,2	0,73	6,10	0,60	3,0	25,9	16,0	246	Pb-PbO	0	_
2	0,1	0,73	6,07	0,61	2,5	36,0	4,8	464	Pb-PbO-TiN	0,56	2,0
3	0,1	0,54	6,01	0,82	1,9	34,1	5,1	557	Pb-PbO-TiN	0,70	2,6
4	0,1	0,63	8,48	1,17	2,7	29,6	7,1	446	Pb-PbO-TiN	0,30	2,9
5	0,1	0,31	8,56	1,36	1,9	37,8	6,2	597	Pb-PbO-TiN	0,52	1,5
6	0,1	0,26	8,65	2,08	3,3	40,4	5,0	590	Pb-PbO-TiN	0,55	1,5
7	0,1	0,22	8,65	3,53	4,4	38,5	1,6	594	TiN-Pb-PbO	3,60	6,1
8	0,1	0,19	8,65	4,30	5,2	27,2	0,5	489	TiN	>10	5,7

Deposition process parameters and properties of TiN–Pb coatings

Параметры процесса напыления и характеристики TiN-Pb-покрытий

магнетрона работали в режиме стабилизации тока при токах разряда $I_{\text{Ti}} = 3,5 \text{ A}$ и $I_{\text{Pb}} = 0,1$ или 0,2 A.

Исследование элементного состава полученных покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 («Carl Zeiss», Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS) INCA Oxford Instr. (Великобритания).

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroXAM-100 3D (США).

Микротвердость *HV* определяли на микротвердомере Micromet 5101 фирмы «Buehler» (США) по ГОСТ РИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н.

Трибологические испытания образцов осуществляли на машине трения в условиях фреттинга. В качестве модельного контакта использовали схему сфера/плоскость. При этом плоскостью служили образцы с покрытиями (см. таблицу), а сферой — шар Ø12,6 мм, изготовленный из стали ШХ-15. Условия испытания пары трения были следующими:

D = 60 мкм — относительное перемещение тел;

f = 20 Гц — частота перемещения;

 $F_n = 1 \text{ H} -$ нормальная сила в контакте;

 $n = 5 \cdot 10^{-4}$ — количество циклов трения;

окружающая среда — атмосфера лаборатории.

Осмотр пятен повреждения и измерение профилей износа покрытий проводили с помощью конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 5000 (Япония).

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном Cu K_{α} -излучении с длиной волны $\lambda_{cp} =$ = 1,54178 Å. Текстуру оценивали методом обратных полюсных фигур (ОПФ) на дифрактометре в Си K_{α} -излучении. Нормированные полюсные плотности (P_{hkl}) для каждого из *m*-полюсов (*hkl*) на ОПФ определяли по отношению интегральных интенсивностей рефлексов текстурированного ($I_{hkl}^{\text{тек}}$) и бестекстурного ($I_{hkl}^{\text{эт}}$) эталонов:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{\text{TeK}}}{I_{hkl}^{\text{9T}}} \left/ \left(\frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} \frac{I_{hkl}^{\text{TeK}}}{I_{hkl}^{\text{9T}}} \right) \right.$$

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование структуры, фазового состава и свойств магнетронных TiN—Pb-покрытий проводили в зависимости от отношения расходов аргона и азота ($Q_{\rm Ar}/Q_{\rm N_2}$). На рис. 2 приведены дифрактограммы покрытий, нанесенных по режимам, указанным в таблице. Эти данные свидетельствуют о том, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде (ток на Ti-катоде равен 3,5 A для всех образцов), а также величинами потоков аргона и азота.

При токе разряда на Pb-катоде 0,2 A (рис. 2, *a*) покрытие характеризуется отсутствием TiN и наличием отражений от Pb и PbO, при этом дифракция от Pb свидетельствует о том, что свинец присутствует в виде кристаллической и аморфной составляющих, а дифракция от PbO совместно с Pb наблюдается в виде специфического для аморфной структуры гало (рис. 2, δ).

С увеличением отношения потоков аргона и азота (см. рис. 2, δ и e) происходит рост содержания TiN в покрытии, о чем свидетельствует повышение



Рис. 2. Дифрактограммы магнетронных TiN—Pb-покрытий на титане $a - obp. 1 (V_{TiN}/V_{Pb+PbO} = 0); \delta - obp. 3 (0,7); s - obp. 6 (0,55); z - obp. 8 (>10); П - подложка$ Fig. 2. XRD patterns of TiN—Pb magnetron coatings on titanium $a - \text{Sample } 1 (V_{TiN}/V_{Pb+PbO} = 0); \delta - \text{Sample } 3 (0,7); s - \text{Sample } 6 (0,55); z - \text{Sample } 8 (>10); \Pi - \text{substrate}$

его объемной доли по отношению к Pb + PbO (см. таблицу и рис. 3). При $Q_{\rm Ar}/Q_{\rm N_2} = 4,3$ (см. рис. 2, *г*) на рентгенограмме вообще отсутствуют рефлексы Pb и PbO. С учетом чувствительности дифракционной картины мы оценили отношение долей $V_{\rm TiN}/V_{\rm Pb + PbO} > 10$.

Отношение объемных долей TiN и Pb + PbO определяли отношением интегральных интенсивностей соответствующих рефлексов. При этом необходимо учитывать, что это качественная оценка, не учитывающая факторы интенсивности рефлексов фаз, однако для сравнительного анализа нам кажется это допущение корректным. Из рис. 3 видно, что тенденция увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота работает только для определенной величины потока аргона. Тем не менее эта тенденция оказалась достаточно продуктивной. Помимо наличия корреляции с этим параметром количественного фазового состава покрытия, с ним коррелирует и микротвердость (рис. 4, a), которая растет со снижением потока азота, а также износостойкость, которая при этом падает (рис. 4, δ).

Следует отметить, что толщина (h) покрытий варьируется в широких пределах от 2 до 5 мкм (см. таблицу) и влияет на измеренные значения микротвердости. Кроме того, для некоторых режимов напыления обнаружено существенное повышение периода решетки (c) подложки из титанового сплава BT6. Как правило, его увеличение наблюдается при образовании твердого раствора внедрения на основе гексагональной решетки α -Ti и свидетельствует о том, что наряду с формированием многофазного покрытия происходит процесс азотирования, который может приводить к существенному росту микротвердости тонкого покрытия и подповерхностного слоя подложки.



Рис. 3. Зависимость отношения объемных долей TiN и Pb + PbO в магнетронных TiN—Pb-покрытиях от параметров процесса напыления (см. таблицу) **Fig. 3.** Dependence of TiN and Pb + PbO volume ratio in TiN—Pb magnetron coatings on deposition process parameters (see table)

Известно, что азотирование титана с помощью ионно-плазменных процессов протекает при существенно более низких температурах по сравнению с термодиффузионным процессом [25], однако эти температуры (500—600 °C) намного превышают температуры магнетронного напыления.

Азотирование для обр. 1-7 может происходить путем захвата газа подложкой [26], а также имплантацией атомов отдачи азота при их бомбардировке на подложке распыленными тяжелыми атомами свинца, имеющими среднюю энергию около 30 эВ [27], а для обр. 8- прямой имплантацией азота с $E \le 1$ кэВ. Однако на указанную выше тенденцию увеличения доли нитридной фазы при снижении потока азота для обр. 8 имплантация не повлияла, что может быть вызвано спецификой работы ионного источника с анодным слоем при повышенном давлении.

Данный эффект азотирования представляет самостоятельный интерес и требует специального исследования, поскольку для титана развитие технологии ионного азотирования является весьма актуальным, в особенности если оно совмещается с процессом нанесения покрытия.

На рис. 5 приведены значения полюсной плотности рефлекса (111) для различных условий нанесения покрытий. Выбор именно этого рефлекса обусловлен тем, что подавляющее большинство ионно-плазменных покрытий характеризуются



Рис. 4. Зависимость микротвердости (*a*) и объемного износа (*б*) магнетронных TiN–Pb-покрытий от параметров процесса напыления (см. таблицу)

Fig. 4. Dependence of microhardness (*a*) and volumetric wear (δ) of TiN–Pb magnetron coatings on deposition process parameters (see table)

именно этой текстурой, и обычно с ней связаны столбчатая структура этих покрытий и неоптимальные свойства. Для объяснения ее доминирования в работе [28] предложен критерий отбора текстурных компонентов при неравновесном формировании покрытия, основанный на предпочтительности в данных условиях кристаллитов с ориентацией (111), которая характеризуется изотропией модуля Юнга в плоскости этого текстурного компонента.

Изучению формирования текстуры в PVD-покрытиях уделяется большое внимание [21]. Это



Рис. 5. Полюсные плотности текстурного рефлекса (111) нитрида титана для различных условий напыления композитных TiN–Pb-покрытий

Fig. 5. Pole cavities of titanium nitride texture reflections (111) for different deposition conditions of TiN–Pb composite coatings

связано прежде всего с тем, что текстура чувствительна к механизму формирования покрытия, и ее изменение свидетельствует о существенном изменении этого механизма. В нашем случае это проявляется в полной мере, поскольку за исключением обр. *1*, в котором TiN полностью отсутствует, для остальных покрытий прослеживается четкая корреляция износостойкости с текстурой TiN. Снижение износостойкости при высоких значениях отношения потоков аргона и азота (3,5 и 4,3) (рис. 4, δ) сопровождается резким усилением текстурного компонента (111) (см. рис. 5).

Следует также отметить, что TiN характеризуется «отрицательной» упругой анизотропией, при которой в нормальном плоскости (111) направлении <111> модуль Юнга наименьший (418 ГПа), в то время как максимальная его величина в направлении <001> составляет 558 ГПа [29]. Следовательно, в направлении <111> силы межатомной связи минимальны, что может непосредственно влиять на сопротивление износу.

Заключение

Исследовано влияние условий магнетронного осаждения на формирование фазового состава и текстуры, а также на микротвердость и износостойкость композитных TiN—Pb-покрытий. Показано, что фазовый состав покрытий определяется током на Pb-катоде, а также отношением потоков аргона и азота. При токе $I_{Pb} = 0,2$ А покрытие характеризуется наличием Pb и PbO в смешанной аморфно-кристаллической форме, а при $I_{Pb} =$ = 0,1 А в состав покрытия входит TiN, доля которого практически не меняется при отношении $Q_{Ar}/Q_{N_2} = 1$ ÷2 и резко увеличивается при его повышении до 3,6, а при его значении 4,3 содержащие свинец фазы полностью отсутствуют.

Значениям отношения потоков аргона и азота в интервале от 1 до 2 соответствуют максимальные величины микротвердости и износостойкости покрытий. Снижение износостойкости при высоких значениях $Q_{\rm Ar}/Q_{\rm N_2} = 3,5 \div 4,3$ сопровождается резким усилением текстурного компонента (111) фазы TiN, что свидетельствует о наличии корреляции износостойкости с текстурой покрытия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № FSFF-2020-0014).

Acknowledgments: The research was conducted as part of the government task of the Russian Ministry of Education and Science (Project № FSFF-2020-0014).

Литература/References

- Ananth M. Prem, Ramesh R. Sliding wear characteristics of solid lubricant coating on titanium alloy surface modified by laser texturing and ternary hard coatings. Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2017. Vol. 27. Iss. 4. P. 839–847.
- Ceschini L., Lanzoni E., Martini C., Prandstraller D., Sambogna G. Comparison of dry sliding friction and wear of Ti₆Al₄V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating. Wear. 2008. Vol. 264. Iss. 1-2. P. 86–95.
- Du D., Liu D., Zhang X., Tang J. Fretting fatigue behaviors and surface integrity of Ag—TiN soft solid lubricating films on titanium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 269—276.
- Basseville S., Cailletaud G. An evaluation of the competition between wear and crack initiation in fretting conditions for Ti-6Al-4V alloy. Wear. 2015. Vol. 328-329. P. 443-455.
- Amanov A., Cho I., Kim D., Pyun Y. Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti-6A1-4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification. Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 8. P. 135-142.
- Zhou Z.-Y., Liu X.-B., Zhuang S.-G., Yang X.-H., Wang M., Sun C.-F. Preparation and high temperature tribological properties of laser in-situ synthesized self-lubricating composite coatings containing metal sulfides on Ti6Al4V alloy. Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 481. P. 209–218.

- Kowalski S., Cygnar M. The application of TiSiN/TiAlN coatings in the mitigation of fretting wear in push fit joints. Wear. 2019. Vol. 426–427. Pt. A. P. 725–734.
- Muratore C., Voevodin A.A. Chameleon coatings: Adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments. Ann. Rev. Mater. Res. 2009. Vol. 39. P. 297–324.
- Lia Z.G., Miyake S., Kumagai M., Saito H., Muramatsu Y. Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 183. P. 62–68.
- Wei C.B., Tian X.B., Yang Y., Yang S.Q., Fu R.K.Y., Chu P.K. Microstructure and tribological properties of Cu–Zn/ TiN multilayers fabricated by dual magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202. No. 1. P. 189–193.
- Ren S., Li H., Cui M., Wang L., Pu J. Functional regulation of Pb—Ti/MoS₂ composite coatings for environmentally adaptive solid lubrication. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 401. P. 362—372.
- Qasim A.M., Ali F., Wu H., Fu R.K.Y., Xiao S., Li Y., Wu Z., Chu P.K. Effects of ion flux density and energy on the composition of TiN_x thin films prepared by magnetron sputtering with an anode layer ion source. Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 365. P. 58–64.
- Tian L., Zhu X., Tang B., Pan J., He J. Microstructure and mechanical properties of Cr—N coatings by ion-beamassisted magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483–484. P. 751–754.
- Yokota K., Tamura S., Nakamura K., Horiguchi M., Nakaiwa H., Sugimoto T., Akamatsu K., Nakao K. Dependence of film thickness on nitrogen ion energy and substrate temperature for titanium nitride films on stainless steel using an ion beam assisted deposition technique. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2000. Vol. 166-167. P. 82–86.
- Škorić B., Kakaš D., Bibic N., Rakita M. Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD. Surf. Sci. 2004. Vol. 566-568. P. 40–44.
- Vera E., Wolf G.K. Optimisation of TiN–IBAD coatings for wear reduction and corrosion protection. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 1999. Vol. 148. No. 1-4. P. 917–924.
- Sawase T., Yoshida K., Taira Y., Kamada K., Atsuta M., Baba K. Abrasion resistance of titanium nitride coatings formed on titanium by ion-beam-assisted deposition. J. Oral Rehabil. 2005. Vol. 32. Iss. 2. P. 151–157.
- Oua Y.X., Wang H.Q., Liao B., M.K. Lei M.K., Ouyang X.P. Tribological behaviors in air and seawater of CrN/TiN superlattice coatings irradiated by high-intensity pulsed ion beam. Ceram. Inter. 2019. Vol. 45. P. 24405–24412.
- Liang H. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Ceram. Inter.* 2016. Vol. 42. P. 2641–2647.
- Abdelrahman M.M. Study of plasma and ion beam sputtering processes. J. Phys. Sci. Appl. 2015. Vol. 5. Iss. 2. P. 128–142.

- Betsofen S.Ya., Petrov L.M., Lozovan A.A., Lenkovets A.S., Grushin I.A., Lebedev M.A. Effect of bias voltage on texture formation in TiN, ZrN, Ta, Nb and W coatings. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1713. No. 1. P. 012010.
- 22. Бецофен С.Я., Плихунов В.В., Петров Л.М., Банных И.О. Исследование фазового состава и структуры многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий (Ti,Nb,Me)N и (Zr,Nb)N(C) в зависимости от их химического состава и параметров технологии. Авиационная пром-сть. 2007. No. 4. С. 9—15. Betsofen S.Ya., Plikhunov V.V., Petrov L.M., Bannykh I.O. Investigation of the phase composition and structure of multicomponent vacuum ion-plasma coatings (Ti, Nb, Me)N and (Zr, Nb)N(C) depending on their chemical composition and technology parameters. Aviatsionnaya promyshlennost'. 2007. No. 4. P. 9—15 (In Russ.).
- Arshi N., Lu J., Joo Y.K., Lee C.G., Yoon J.H., Ahmed F. Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 134. Iss. 2-3. P. 839–844.
- Zhang S., Yan F., Yang Y., Yan M., Zhang Y., Guo J., Li H. Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 61–69.
- Ильин А.А., Бецофен С.Я., Скворцова С.В., Петров Л.М., Банных И.О. Структурные аспекты ионного азотирования титановых сплавов. Металлы. 2002. No. 3. C. 6–15.

Ilyin A.A., Betsofen S.Ya., Skvortsova S.V., Petrov L.M., Bannykh I.O. Structural aspects of ion nitriding of titanium alloys. *Metally*. 2002. No. 3. P. 6–15 (In Russ.).

- Petrov I., Hultman L., Sundgren J.E., Greene J.E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure. J. Vacuum Sci. Technol. A. 1992. Vol. 10. P. 265–272.
- Somekh R.E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. J. Vacuum Sci. Technol. A. 1984. Vol. 2. P. 1285—1291.
- Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Петров Л.М., Грушин И.А., Лебедев М.А. Влияние параметров ионно-плазменного процесса на текстуру и свойства ТiN и ZrN покрытий. Деформация и разрушение материалов. 2021. No. 4. C. 2—9.

Betsofen S.Ya., Ashmarin A.A., Petrov L.M., Grushin I.A., Lebedev M.A. Influence of the parameters of the ion-plasma process on the texture and properties of TiN and ZrN coatings. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2021. No. 4. P. 2–9 (In Russ.).

Saerens A., Van Houtte P., Meert B., Quaeyhaegens C. Assessment of different X-ray stress measuring techniques for thin titanium nitride coatings. J. Appl. Cryst. 2000. Vol. 33. P. 312–322.

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА МЕДВЕДЕВА (1941–2021)

10 июня 2021 г. на 80-м году жизни скончался профессор кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС», докт. техн. наук Александр Сергеевич Медведев.

Александр Сергеевич родился 29 июня 1941 г. в селе Архангельское–Голицыно Рузаевского района Мордовской АССР. После окончания школы работал препаратором в магниевой лаборатории ВИАМ (г. Москва), а с 1960 по 1966 г. был студентом МИСиС (специальность «Металлургия цветных металлов»). Дипломная

работа по урановой тематике была выполнена под руководством чл.-кор. АН СССР, докт. техн. наук И.Н. Плаксина. С 1965 по 1970 г. А.С. Медведев проходит путь от лаборанта до младшего научного сотрудника в лаборатории Института физической химии (г. Москва) под руководством акад. АН СССР В.И. Спицына, занимаясь исследованиями в области радиационной химии.

С 1970 г. жизнь Александра Сергеевича неразрывно связана с alma mater — МИСиС, в котором он работал на кафедре металлургии редких и радиоактивных металлов сначала инженером, а с 1972 г. преподавателем, доцентом, профессором. В 1973 г. он защитил кандидатскую диссертацию, а в 1992 г. докторскую, и в 1993 г. ему присваивается ученое звание профессора.

Профессор А.С. Медведев известен в России и за рубежом как крупный специалист в области теории и практики гидрометаллургии и интенсификации гидрометаллургических процессов путем термических, механических, ультразвуковых и радиационных воздействий на твердую и жидкую фазы, а также как прекрасный лектор, способный образно и доступно объяснять сложные научные и технические вопросы. Он выступал с лекциями и докладами на предприятиях и в исследовательских институтах России, Таджикистана, Молдавии, Армении, Украины и Узбекистана, а также на международных конференциях в Китае, США, Германии, Австрии, Италии, Перу.

За годы работы в МИСиС Александром Сер-



геевичем опубликовано более 200 научных работ, 3 монографии, 19 учебных пособий, получено 25 авторских свидетельств и 11 патентов на изобретения, подготовлено 12 спецкурсов лекций по радиохимии и радиометрии, теории гидро- и пирометаллургических процессов, металлургии урана и тугоплавких редких металлов, оборудованию гидрометаллургического производства. Его ученики (167 инженеров, 12 магистров, 16 кандидатов и 3 доктора наук) работают в СНГ, Эстонии, Монго-

лии, Мьянме, Китае, США.

А.С. Медведев — неоднократный обладатель международных и российских грантов в области образования, в том числе трижды победитель конкурса «Соросовский профессор», «Профессора Москвы», эксперт высшей квалификации ГКЗ РФ, корпорации «Роснано», член бюро Центральной комиссии по рациональному использованию недр (секция твердых полезных ископаемых) и Ядерного общества РФ, член 5 советов по присуждению ученых степеней в области цветной металлургии и химический технологии.

Александр Сергеевич был разносторонне развитым человеком. Увлечение поэзией и авторскими переводами привело его к изданию сборников собственных стихов («Житье-бытье», «Настроение»), им выполнен перевод 154 сонетов У. Шекспира, стихов Р. Бернса, Р. Киплинга, Р. Фроста и др.

А.С. Медведев за плодотворную научную и педагогическую деятельность награжден «Золотым знаком МИСиС» первой и второй степени, орденом «За заслуги в науке о металлах», а в 2011 г. указом Президента РФ ему присвоено почетное звание «Заслуженный работник высшей школы».

Сотрудники редакции и редколлегия журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», активным членом которой Александр Сергеевич являлся на протяжении многих лет, скорбят об этой невосполнимой утрате и всегда будут вспоминать его как большого ученого, знающего специалиста, интеллигентного, умного и доброго человека.