

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Ц
М **Ц** **В** **Е** **Т** **Н** **А** **Я**
М **Е** **Т** **А** **Л** **Л** **У** **Р** **Г** **И** **Я**

2021 Том 27 № 6

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

2021 Vol. 27 № 6



Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 6

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ

Том 27, № 6

МЕТАЛЛУРГИЯ

2021

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

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. 9,5

Подписано в печать 08.12.2021 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79229



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «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

Лавашов 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. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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., ИРННУ, 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

Louzguine 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

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

TSVETNAYA METALLURGIYA 2021

Vol. 27, № 6

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: Kudina 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 9,5

Signed print 08.12.2021

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-79229 (25.09.2020)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «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-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

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

Металлургия цветных металлов

- 4 Руденко А.В., Катаев А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Пьяных А.А., Архипов Г.В.**
Вязкость криолитоглиноземных расплавов промышленного состава
- 12 Королев А.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Краюхин С.А.**
Метод переработки Sn–Pb-сплава для получения технического олова

Металловедение и термическая обработка

- 22 Баранов Д.А., Жаткин С.С., Никитин К.В., Паркин А.А., Щедрин Е.Ю., Деев В.Б.**
Исследование влияния различных источников энергии на структуру и механические свойства сварного соединения из никелевого сплава ЭП693
- 31 Алексеева Е.Л., Ермаков Б.С., Гюлиханданов Е.Л., Альхименко А.А., Лапеченков А.А., Галата Л.**
Влияние термической обработки на коррозионные и прочностные свойства дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП718
- 40 Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Барыкин М.А.**
Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов
- 52 Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р.**
Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор

Хроника

- 76** К 100-летию со дня рождения профессора Ивана Федоровича Худякова (25.11.1921–11.04.1988)

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Rudenko A.V., Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zaykov Yu.P., Pyanykh A.A., Arkhipov G.V.**
Viscosity of conventional cryolite-alumina melts
- 12 Korolev A.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Krayukhin S.A.**
Sn–Pb alloy processing for commercial tin production

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 22 Baranov D.A., Zhatkin S.S., Nikitin K.V., Parkin A.A., Shchedrin E.Yu., Deev V.B.**
Study into the effect of different energy sources on the structure and mechanical properties of EP693 nickel alloy weld joint
- 31 Alekseeva E.L., Ermakov B.S., Gyulikhandanov E.L., Alhimenko A.A., Lapechenkov A.A., Galata L.**
Heat treatment effect on corrosion resistance and mechanical properties of EP718 precipitation-hardened nickel-based alloy
- 40 Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M.A.**
Comparative analysis of the effect of Ni, Mn, Fe and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys
- 52 Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R.**
Using infiltration and self-propagating high-temperature synthesis processes for manufacturing cermets. Review

Chronicle

- 76** To the 100th anniversary of the birth of professor Ivan Fedorovich Khudyakov (11.25.1921–04.11.1988)

ВЯЗКОСТЬ КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ ПРОМЫШЛЕННОГО СОСТАВА

© 2021 г. **А.В. Руденко**¹, **А.А. Катаев**¹, **О.Ю. Ткачева**^{1,2}, **Ю.П. Зайков**^{1,2},
А.А. Пьяных³, **Г.В. Архипов**³

¹ Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

³ ООО «Объединенная компания РУСАЛ. Инженерно-технологический центр»,
г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 25.05.21 г., доработана 02.07.21 г., подписана в печать 06.07.21 г.

Аннотация: Проведены исследования вязкости криолитоглиноземных расплавов промышленного состава $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ с криолитовым отношением $\text{KO} = 2,3$ в зависимости от содержания CaF_2 , Al_2O_3 и температуры. Вязкость образцов криолитоглиноземных электролитов, приготовленных в лабораторных условиях, и образцов электролитов промышленных электролизных ванн измеряли ротационным методом с использованием реометра FRS 1600 («Anton Paar», Австрия). Область ламинарного течения расплава, определенная по зависимости вязкости от скорости сдвига при постоянной температуре, составила $10-15 \text{ с}^{-1}$ для всех исследованных образцов. Измерения температурной зависимости вязкости криолитоглиноземных расплавов проводили при скорости сдвига $12 \pm 1 \text{ с}^{-1}$ в температурном интервале от ликвидуса до $1020 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что изменение вязкости всех образцов в исследуемом температурном интервале ($50-80 \text{ }^\circ\text{C}$) можно описать линейным уравнением. Средний температурный коэффициент линейных уравнений, описывающих вязкость криолитоглиноземных электролитов, приготовленных в лабораторных условиях, составил $0,005 \text{ мПа} \cdot \text{с}/^\circ\text{C}$, что в 2 раза меньше, чем у электролитов промышленных ванн. Таким образом, изменение вязкости электролитов промышленных ванн с повышением температуры – более существенное. Добавки как глинозема, так и фторида кальция повышают вязкость криолитового расплава. Вязкость приготовленных образцов промышленного состава $\text{NaF}-\text{AlF}_3-5\%\text{CaF}_2-4\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{KO} = 2,3$) равна $3,11 \pm 0,04 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ при рабочей температуре электролиза $960 \text{ }^\circ\text{C}$, а вязкость электролитов промышленных ванн с таким же криолитовым отношением выше на $10-15 \%$ и лежит в интервале $3,0-3,7 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ в зависимости от состава.

Ключевые слова: вязкость, ротационный метод, криолитглиноземный расплав, глинозем, фторид кальция, производство алюминия.

Руденко А.В. – науч. сотрудник ИВТЭ УрО РАН (620066 г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20).
E-mail: lrizon1@gmail.com.

Катаев А.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник ИВТЭ УрО РАН. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Ткачева О.Ю. – докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник ИВТЭ УрО РАН, профессор кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru.

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

Пьяных А.А. – канд. техн. наук, менеджер отдела математического моделирования и измерений ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37).
E-mail: pianykhaa@gmail.com.

Архипов Г.В. – канд. техн. наук, директор проекта «Энергосберегающие конструкции электролизеров», ООО «РУСАЛ ИТЦ». E-mail: Gennadiy.Arhipov@rusal.com.

Для цитирования: Руденко А.В., Катаев А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Пьяных А.А., Архипов Г.В. Вязкость криолитоглиноземных расплавов промышленного состава. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 4–11.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-4-11.

Viscosity of conventional cryolite-alumina melts

A.V. Rudenko¹, A.A. Kataev¹, O.Yu. Tkacheva^{1,2}, Yu.P. Zaykov^{1,2}, A.A. Pyanykh³, G.V. Arkhipov³

¹ Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS), Ekaterinburg, Russia

² Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

³ «RUSAL ETC» LLC, Krasnoyarsk, Russia

Received 25.05.2021, revised 02.07.2021, accepted for publication 06.07.2021

Abstract: The study covers the viscosity of NaF–AlF₃–CaF₂–Al₂O₃ conventional cryolite-alumina melts with a cryolite ratio CR = 2.3 depending on the CaF₂, Al₂O₃ content and temperature. The viscosity of cryolite-alumina electrolyte samples prepared under laboratory conditions and electrolyte samples of industrial electrolytic cells was measured by the rotary method using the FRS 1600 rheometer («Anton Paar», Austria). The laminar flow region of the melt determined according to the dependence of viscosity on shear rate at a constant temperature was 10–15 s⁻¹ for all the studied samples. The temperature dependence of cryolite-alumina melt viscosity was measured at a shear rate of 12 ± 1 s⁻¹ in the temperature range from liquidus to 1020 °C. It was shown that the change in the viscosity of all samples in the investigated temperature range (50–80 °C) can be described by a linear equation. The average temperature coefficient of linear equations describing the viscosity of cryolite-alumina electrolytes prepared in laboratory conditions was 0.005 mPa·s/°C, which is 2 times less compared to industrial cell electrolytes. Thus, the change in the viscosity of industrial cell electrolytes with increasing temperature is more significant. Both alumina and calcium fluoride additives increase the cryolite melt viscosity. The viscosity of samples prepared with the conventional composition NaF–AlF₃–5%CaF₂–4%Al₂O₃ (CR = 2.3) is equal to 3.11 ± 0.04 mPa·s at an electrolysis operating temperature of 960 °C, while the viscosity of industrial cell electrolytes with the same cryolite ratio is 10–15 % higher and falls in the range of 3.0–3.7 mPa·s depending on the electrolyte composition.

Keywords: viscosity, rotary method, cryolite-alumina melt, alumina, calcium fluoride, aluminum production.

Rudenko A.V. – Researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IHTE UB RAS) (620066, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya str., 20).
E-mail: lrizonl@gmail.com.

Kataev A.A. – Dr. Sci. (Chem.), Researcher, IHTE UB RAS. E-mail: aleksandr_kataev@mail.ru.

Tkacheva O.Yu. – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, IHTE UB RAS; Professor, Department of electrochemical production technology (EPT), Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: o.tkacheva@ihite.uran.ru.

Zaykov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), Scientific supervisor, IHTE UB RAS; Head of the Department of EPT, UrFU.
E-mail: dir@ihite.uran.ru.

Pyanykh A.A. – Cand. Sci. (Tech.), Manager, Department of mathematical modelling and measurement, «RUSAL ETC» LLC (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37). E-mail: pianykhaa@gmail.com.

Arkhipov G.V. – Cand. Sci. (Tech.), Project Director «Energy-Saving Cell Designs», «RUSAL ETC» LLC.
E-mail: Gennadiy.Arkhipov@rusal.com.

For citation: Rudenko A.V., Kataev A.A., Tkacheva O.Yu., Zaykov Yu.P., Pyanykh A.A., Arkhipov G.V. Viscosity of conventional cryolite-alumina melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-4-11.

Введение

Мировые тенденции развития алюминиевой промышленности в направлении создания высокоамперных электролизеров, преимущества которых неоспоримы, требуют новых решений по организации более энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии. Увеличение мощности электролизера и, соответственно, площади анода приводит к уменьшению межполюсного расстояния в электролизерах как с обожженными, так и с самообжигающимися анодами и создает

проблему неравномерной концентрации глинозема в рабочем пространстве. Повышенная концентрация глинозема в электролите в местах загрузки приводит к нарушению технологических режимов (колебания плотности тока, температуры, локальные анодные эффекты), как следствие, снижается выход по току, увеличивается толщина настыва и гарнисажа. Уменьшение объема электролита создает проблему качественного питания ванны.

Для создания правильной стратегии питания электролизера глиноземом должны быть известны закономерности изменения физико-химических свойств электролита в процессе загрузки глинозема различного качества. Измерение большинства параметров работы алюминиевого электролизера при температурах порядка 1000 °С затруднительно или невозможно, не все протекающие в нем физико-химические процессы понятны. Для усовершенствования работы электролизеров и автоматизации производства при одновременном увеличении энергоэффективности разрабатываются новые алгоритмы управления, построенные на моделировании сложного технологического процесса, включая разработку математической модели растворения и распределения глинозема. Начиная с 1980-х годов работы по исследованию и разработке математических моделей растворения глинозема проводятся многими ведущими алюминиевыми компаниями и исследовательскими центрами [1–9].

Существующие математические модели, учитывающие процесс питания ванны, основаны на справочных данных по физико-химическим свойствам криолитоглиноземных расплавов, среди которых одним из основных параметров является вязкость. Она влияет на гидродинамические процессы в алюминиевом электролизере: природу циркуляции электролита, скорость растворения глинозема, седиментацию его частиц, перенос растворенного и нерастворенного глинозема в объеме электролита, перенос и выделение анодного газа [10–12]. Кроме того, формирование рабочего пространства электролизера, в том числе образование гарнисажа, определяется тепловым потоком, зависящим от режима движения и вязкости расплавленного электролита [13–17].

Тем не менее величина вязкости криолитовых и криолитоглиноземных расплавов точно не определена, зависимости ее изменения от различных параметров противоречивы, а ее влияние на гидродинамические процессы в алюминиевом электролизере практически никем не изучалось.

По данным разных авторов, величина вязкости криолитоглиноземных электролитов промышленного состава $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ с криолитовым отношением $\text{КО} = 1,8\div 2,6$ в интервале температур $t = 945\div 970$ °С изменяется от 1 до 5 мПа·с [11, 18–23]. В работе [11] проведен сравнительный анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по вязкости расплавленного криолита

Na_3AlF_6 ($\text{КО} = 3$) и термодинамических расчетов, выполненных авторами. Вязкость моделируется с использованием уравнения Эйринга, в которое входит энергия активации вязкого потока как полином первого порядка. Предложены наиболее надежные значения вязкости: вблизи температуры плавления криолита Na_3AlF_6 (1008 °С [24]) она составляет 2,3 мПа·с.

Авторы [25] измерили осцилляционным методом вязкость тройной системы $\text{NaF—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от КО и концентрации Al_2O_3 в интервале $t = 950\div 1140$ °С. Было выявлено, что вязкость криолитовых расплавов увеличивается непропорционально с ростом концентрации Al_2O_3 (в области растворимости Al_2O_3), а максимальное ее значение имеют криолитовые расплавы с $\text{КО} \sim 3$ (содержание $\text{AlF}_3 = 23$ мол.%).

Целью настоящей работы являлось исследование вязкости криолитоглиноземных электролитов промышленного состава $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ с $\text{КО} = 2,3$ в зависимости от температуры и концентраций компонентов CaF_2 и Al_2O_3 .

Экспериментальная часть

Для исследования влияния содержания CaF_2 и Al_2O_3 на вязкость криолитоглиноземных электролитов готовили образцы различного состава $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ с $\text{КО} = 2,3$ ($\text{КО} = x_{\text{NaF}}/x_{\text{AlF}_3}$, моль/моль) из индивидуальных солей NaF , AlF_3 , CaF_2 (квалификации Ч) производства АО «ВЕКТОН» (Россия). Использовали глинозем марки ЧДА (ООО «Гранхим», Россия), содержание основного вещества в котором составляло не менее 98,2 мас.%. Рентгенографическое исследование его фазового состава осуществляли на дифрактометре Mini Flex 600 («Rigaku», Япония). Количественный анализ содержания различных фаз глинозема проводили при помощи соответствующего программного обеспечения. Выявлено, что глинозем содержит 3 модификации: тригональную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) (27,3 %) и кубические $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60,6 %) и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12,1 %).

Кроме того, была измерена вязкость образцов электролитов промышленных ванн Красноярского алюминиевого завода (ПЭ) и приготовленных в лаборатории (ЛЭ). Все они имели значение КО , близкое к 2,3.

Состав исследуемых электролитов приведен в табл. 1. Концентрацию глинозема в образцах определяли методом карботермического восстановления

Таблица 1. Состав исследуемых криолитоглиноземных электролитов

Table 1. Composition of cryolite-alumina electrolytes studied

Электролит	КО	Al ₂ O ₃ , мас.%	CaF ₂ , мас.%	t _{ликв} , °C [26]
ЛЭ1	2,30	2,0	0	975
ЛЭ2	2,30	2,0	5,0	960
ЛЭ3	2,30	4,0	5,0	949
ПЭ1	2,32	3,61	7,16	941
ПЭ2	2,44	1,57	9,41	952
ПЭ3	2,30	5,44	5,97	933
ПЭ4	2,37	2,02	2,34	951

ния кислорода с помощью прибора МЕТАВАК-К (НПО «ЭКРАН», Россия). Содержание CaF₂ анализировали оптическим эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo («Thermo Fisher Scientific», США).

В табл. 1 также представлены температуры ликвидуса криолитоглиноземных электролитов, рассчитанные по уравнению, приведенному в [26]. При расчете температуры ликвидуса промышленных электролитов учитывали содержание в них Al₂O₃, CaF₂ и 2 мас.% MgF₂.

Вязкость (η) электролитов определяли ротационным методом с использованием реометра FRS 1600 («Anton Paar», Австрия), который работает в широком температурном диапазоне (600–1500 °C) и соответствует международному стандарту ISO 7884-2. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения вязкости расплавленных криолитов показана на рис. 1.

Ротационный метод заключается в том, что исследуемый расплав помещается в малый зазор между двумя графитовыми цилиндрами. Внешний цилиндр-контейнер — неподвижен, а внутренний (ротор) совершает вращение с постоянной скоростью. Внешний вид обоих цилиндров перед началом измерений показан на рис. 2. Вращательное движение ротора передается к неподвижной поверхности внешнего цилиндра посредством движения вязкой среды.

Сопротивление расплава, находящегося внутри измерительной ячейки, крутящему моменту (или напряжению сдвига τ) позволяет ротору вращаться только при такой скорости (скорости сдвига γ), которая обратно пропорциональна вязкости исследуемого образца. Крутящий момент передается непосредственно на вал ротора, скорость

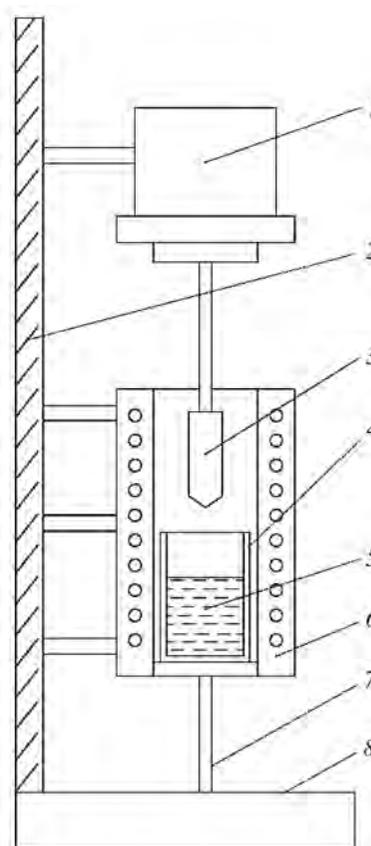


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения вязкости расплавленных солей

1 – измерительная головная система DSR 502; 2 – подъемный механизм; 3 – внешний цилиндр-контейнер; 4 – внутренний цилиндр (ротор); 5 – расплав; 6 – шахтная печь сопротивления; 7 – алундовый стержень; 8 – неподвижное основание

Fig. 1. Schematic diagram of the unit for molten salt measurements

1 – DSR 502 measuring head system; 2 – lifting mechanism; 3 – external container cylinder; 4 – internal cylinder (rotor); 5 – melt; 6 – shaft-type resistance furnace; 7 – alumina rod; 8 – fixed base

вращения которого подлежит измерению. Измерительная система реометра пересчитывает крутящий момент в напряжение сдвига, а частоту вращения ротора — в скорость сдвига. Методология

реометрических исследований подробно описана в монографии [27].

Чтобы оценить область ламинарного течения расплава, определяли зависимость вязкости от скорости сдвига при постоянной температуре. В качестве примера на рис. 3 показана подобная зависимость для образцов ЛЭ1, ПЭ3 и ПЭ4 от скорости сдвига при $t = 1020\text{ }^\circ\text{C}$. Из его данных следует, что при малых значениях $\dot{\gamma} < 10\text{ c}^{-1}$ наблюдается большой разброс точек, что связано с тем, что ламинарное течение еще не установилось. Оно реализуется, когда вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. на горизонтальном участке в интервале $\dot{\gamma} = 10\text{--}15\text{ c}^{-1}$. При увеличении скорости сдвига выше 15 c^{-1} вязкость резко возрастает, что связано с начинающейся турбулентностью.

Для исследований температурной зависимости вязкости была выбрана скорость сдвига $12 \pm 1\text{ c}^{-1}$. Измерения проводили при скорости охлаждения $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ от $1020\text{ }^\circ\text{C}$ до температуры, близкой к температуре ликвидуса измеряемого образца.

Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости вязкости приготовленных в лабораторных условиях электролитов NaF--AlF_3 ($\text{KO} = 2,3$) с различным содержанием CaF_2 и Al_2O_3 (обр. ЛЭ) и электролитов промышленных ванн (обр. ПЭ) показаны на рис. 4.



Рис. 2. Фотография внутреннего и внешнего цилиндров перед началом измерений

Fig. 2. Photo of internal and external cylinders before measurements

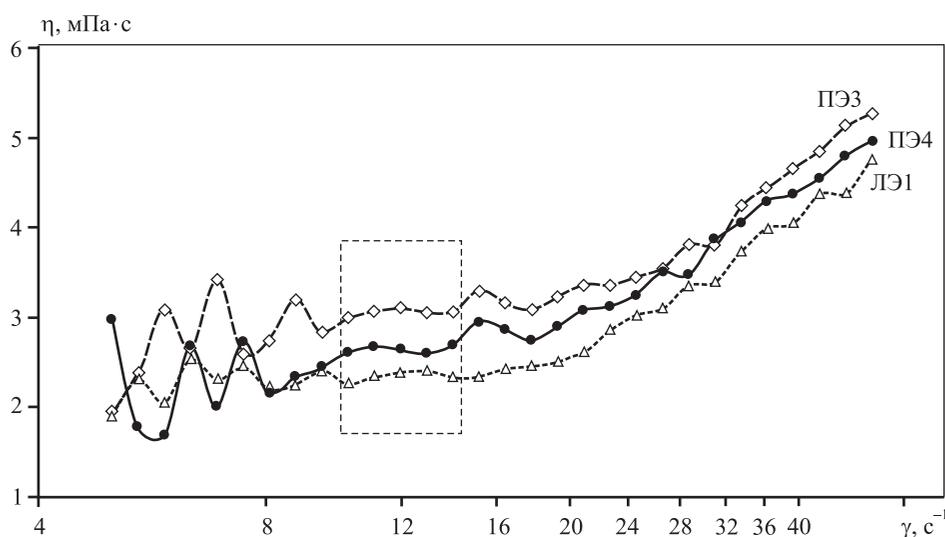


Рис. 3. Зависимость вязкости образцов ЛЭ1, ПЭ3 и ПЭ4 от скорости сдвига при $t = 1020\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Dependence of viscosity on shear rate for ЛЭ1, ПЭ3 and ПЭ4 samples at $t = 1020\text{ }^\circ\text{C}$

Вязкость всех образцов в небольшом температурном интервале (50–80 °С) можно описать линейным уравнением вида

$$\eta = a + bt. \quad (1)$$

Коэффициенты a и b , а также рассчитанные значения вязкости исследованных образцов при $t = 950$ и 1000 °С приведены в табл. 2.

Погрешность измерения вязкости (R^2) была рассчитана в соответствии с рекомендациями ГОСТ 8.207-76. Суммарная относительная погрешность составила не более 1,5 %.

Анализируя полученные результаты для образцов ЛЭ (рис. 4, *a*), можно отметить, что добавки как глинозема, так и фторида кальция повышают вязкость криолитового расплава. Так, введение 5 мас.% CaF_2 в электролит $\text{NaF}-\text{AlF}_3-2\text{мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивает его вязкость в среднем на 10 %, т.е. 1 мас.% CaF_2 повышает величину η на ~2 %. Такое же действие оказывает добавка глинозема: при введении 1 мас.% Al_2O_3 вязкость криолитового электролита возрастает в среднем на 2 %. Учитывая то, что CaF_2 повышает теплопроводность криолитовых расплавов, входит в состав гарнисажа электролизной ванны, т.е. играет важную роль в тепловом балансе электролизера, его концентрация в промышленных электролитах является значимой величиной и требует особого контроля.

В исследованном температурном интервале вязкость образцов, полученных в лабораторных условиях, уменьшается примерно на 2,0–2,5 % при увеличении температуры на каждые 10 °С. Средний температурный коэффициент в уравнении (1) составляет 0,005 мПа·с/°С. Изменение вязкости электролитов промышленных ванн с повышением

температуры — более существенное. Температурный коэффициент равен 0,01 мПа·с/°С.

Вязкость образца ЛЭ3 состава $\text{NaF}-\text{AlF}_3-5\text{мас.}\% \text{CaF}_2-4 \text{ мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ (КО = 2,3), наиболее близкого к промышленному, составляет 3,11 мПа·с

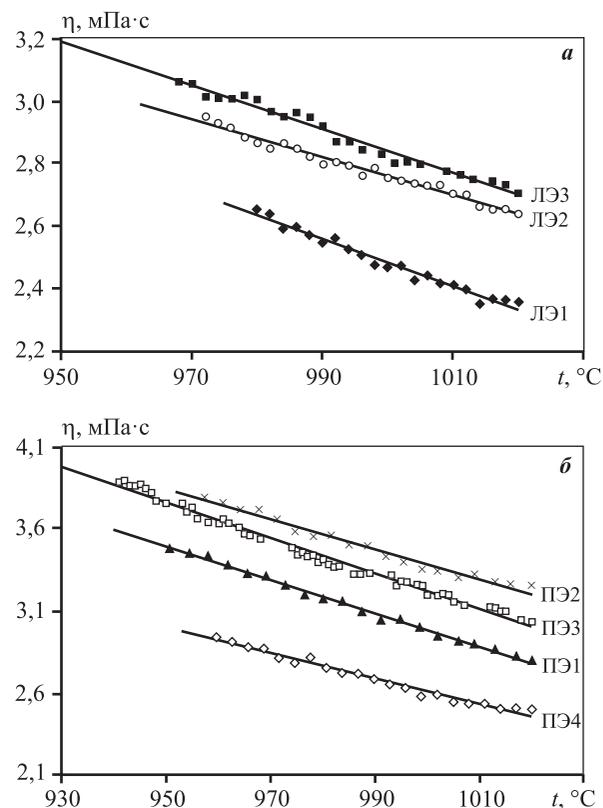


Рис. 4. Температурные зависимости вязкости образцов ЛЭ (*a*) и ПЭ (*б*)

Fig. 4. Temperature dependences of viscosity for ЛЭ (*a*) and ПЭ (*б*) samples

Таблица 2. Вязкость исследованных криолитоглиноземных расплавов

Table 2. Viscosity of cryolite-alumina melts studied

Образец электролита	Коэффициенты уравнения (1)		R^2	η , мПа·с	
	a	$-b$		$t = 960$ °С	1000 °С
ЛЭ1	6,76	0,004	0,97	—	$2,52 \pm 0,03$
ЛЭ2	7,99	0,005	0,97	—	$2,71 \pm 0,03$
ЛЭ3	9,83	0,007	0,98	$3,11 \pm 0,04$	$2,83 \pm 0,03$
ПЭ1	13,12	0,010	0,99	$3,42 \pm 0,04$	$3,02 \pm 0,04$
ПЭ2	12,54	0,009	0,98	$3,70 \pm 0,05$	$3,34 \pm 0,04$
ПЭ3	14,03	0,011	0,99	$3,66 \pm 0,04$	$3,23 \pm 0,04$
ПЭ4	10,91	0,008	0,98	$2,94 \pm 0,04$	$2,61 \pm 0,03$

при рабочей температуре электролиза 960 °С. Вязкость образцов ПЭ1 и ПЭ3 больше, чем у лабораторных электролитов с таким же КО, на 10–15 %, что объясняется более высоким содержанием в них CaF₂ и Al₂O₃, а также наличием в промышленных электролитах других компонентов (например, MgF₂), повышающих этот показатель.

Выводы

1. Исследованы закономерности изменения вязкости криолитоглиноземных расплавов NaF–AlF₃–CaF₂–Al₂O₃ с КО = 2,3 в зависимости от состава (содержания CaF₂ и Al₂O₃) и температуры ротационным методом с помощью реометра FRS 1600.

2. Показано, что введение как Al₂O₃, так и CaF₂ способствует увеличению вязкости криолитового расплава: 1 мас.% любой из этих добавок повышает вязкость в среднем на 2 %.

3. Выявлено, что вязкость электролитов промышленных ванн превышает этот показатель электролитов промышленного состава с таким же КО, приготовленных в лабораторных условиях, на 10–15 % и в зависимости от состава составляет 3,0–3,7 мПа·с при рабочих температурах электролиза.

Литература/References

1. Oye H.A., Mason N., Peterson R.D., Richards N.E. Aluminum: Approaching the new millennium. *J. Metals*. 1999. Vol. 51. P. 29–42.
2. Hua J., Rudshaug M., Droste C., Jorgensen R., Giskeodegard N.-H. Modelling of metal flow and metal pad heaving in a realistic reference aluminum reduction cell. *Light Metals*. 2016. P. 339–344.
3. Arkhipov A., Alzarooni A., Al Jasmi A., Potocnik V. Improving the understanding of busbar design and cell MHD performance. *Light Metals 2017: The Minerals, Metals & Materials Series* (Ed. A.P. Ratvik). 2017. P. 671–677.
4. Bardet B., Foetisch T., Renaudier S., Rappaz J., Flueck M., Picasso M. Alumina dissolution modelling in aluminum electrolysis cell considering MHD driven convection and thermal impact. *Light Metals 2016: The Minerals, Metals & Materials Series* (Ed. E. Williams). 2016. P. 315–319.
5. Zhan S., Li M., Zhou J., Yang J., Zhou Y. CFD simulation of dissolution process of alumina in an aluminum reduction cell with two-particle phase population balance model. *Appl. Thermal. Eng.* 2014. Vol. 73. P. 805–818.
6. Bojarevics V. Dynamic modelling of alumina feeding in an aluminium electrolysis cell. *Light Metals 2019: The Minerals, Metals & Materials Series* (Ed. C. Chesonis). 2019. P. 675–682.
7. Пьяных А., Архипов Г., Третьяков Я. Математическая модель магнитной гидродинамики и теплообмена в алюминиевом электролизере. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 6. С. 23–33.
Pianykh A., Arkhipov G., Tretyakov Ya. Mathematical model of magnetic hydrodynamics and heat transfer in an aluminum reduction cell. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. No. 1. P. 65–73.
8. Zhang H., Ran L., Liang J., Li T., Sun K., Li J. Study on 3D full cell ledge shape calculation and optimal design criteria by coupled thermos-flow model. *Light Metals 2018: The Minerals, Metals & Materials Series* (Ed. O. Martin). 2018. P. 587–596.
9. Pianykh A.A., Bogovalov S.V., Tronin I.V., Tkacheva O.Y., Radzyuk A.Y. 3-D numerical modeling of MHD flows in an aluminum reduction cell. *IOP. Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 537. No. 6. Art. 62071.
10. Silny A., Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Nguyen D.K., Thonstad J. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems NaF(KF) + AlF₃. *J. Chem. Eng. Data*. 2004. Vol. 49. P. 1542–1545.
11. Robelin C., Chartrand P. A viscosity model for the (NaF + AlF₃ + CaF₂ + Al₂O₃) electrolyte. *J. Chem. Thermodynam.* 2011. Vol. 43. P. 764–774.
12. Korenko M. Density, viscosity and electrical conductivity of the molten cryolite electrolytes (Na₃AlF₆–SiO₂) for Solar grade silicon (Si–SoG) electrowinning. *Silicon*. 2015. Vol. 7. P. 261–267.
13. Solheim A. Some aspects of heat transfer between bath and sideledge in aluminum reduction cells. *Light Metals*. 2011. P. 381–386.
14. Severo D., Gusberty V. A modeling approach to estimate bath and metal heat transfer coefficient. *Light Metals*. 2009. P. 557–562.
15. Иванова А.М., Архипов П.А., Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Формирование гарнисажа и настывли в алюминиевом электролизере. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 5. С. 23–31.
Ivanova A.M., Arkhipov P.A., Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Formation of side ledge and bottom ledge in an aluminum electrolyzer. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 6. P. 624–631. DOI: 10.3103/S1067821219060075.
16. Tkacheva O., Arkhipov P., Zaykov Yu. Solid phase formation during aluminium electrolysis. *Electrochem. Commun.* 2020. Vol. 110. Art. 106624.

17. Jianfei Z., Dupuis M., Feiya Y., Xiaobing Y., Jun H. Depth analysis and potentiality exploitation on energy-saving and consumption-reduction of aluminum reduction pot. *Light Metals*. 2012. P. 601–606.
18. Абрамов Г.А., Ветюков М.М., Гупало И.П. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. М.: Metallurgizdat, 1953.
Abramov G.A., Vetyukov M.M., Gupalo I.P. Theoretical foundations of aluminum electrometallurgy. Moscow: Metallurgizdat, 1953 (In Russ.).
19. Беляев А.И. Metallurgy of light metals. Moscow: Metallurgiya, 1970 (In Russ.).
Belyaev A.I. Metallurgy of light metals. Moscow: Metallurgiya, 1970 (In Russ.).
20. Votava I., Matiasovsky K. Measurement of viscosity of fused salts. I. Method of measurement. Viscosity of Li_3AlF_6 and Na_3AlF_6 . *Chem. Zvesti.* 1973. Vol. 27. No. 2. P. 172–182.
21. Watanabe K. Viscosity and dissociation mechanism of a cryolite flux, Na_3AlF_6 , during the growth of corundum single crystals. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1993. Vol. 66. No. 4. P. 1098–1103.
22. Tkacheva O., Arkhipov P., Kataev A., Rudenko A., Zaykov Yu. Electrolyte viscosity and solid phase formation during aluminium electrolysis. *Electrochem. Commun.* 2021. Vol. 122. Art. 106893.
23. Ly X., Chen C., Han Z. Shear viscosities and thermal conductivity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ molten salts: A non-equilibrium molecular dynamics study. *J. Fluor. Chem.* 2021. Vol. 241. Art. 109675.
24. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J. Aluminum electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2-nd ed. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982.
25. Hertzberg T., Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures. In: *Essential Readings in Light Metals* (Eds. Bearne G., Dupuis M., Tarcy G.). Springer, 2016. P. 19–24.
26. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoem E., Stoen L., Sterten A., Store T. Liquidus temperature and alumina solubility in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2$. In: *Essential Readings in Light Metals* (Eds. Bearne G., Dupuis M., Tarcy G.). Springer, 2016. P. 73–82.
27. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: Колос, 2003.
Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe. FRG, 1994.

МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ Sn–Pb-СПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ОЛОВА

© 2021 г. А.А. Королев¹, К.Л. Тимофеев^{1,2}, Г.И. Мальцев¹, С.А. Краюхин²

¹ АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

² Технический университет УГМК, г. Верхняя Пышма, Россия

Статья поступила в редакцию 20.11.20 г., доработана 22.03.21 г., подписана в печать 29.03.21 г.

Аннотация: Разработан оптимальный способ переработки Sn–Pb-сплава для получения товарного продукта – марочного олова О1–О3 (Sn ≥ 98,5 %). Выполнены лабораторные исследования по рафинированию Sn–Pb-сплава состава, мас. %: 53–60 Sn, 18–29 Pb, вначале методом вакуумной дистилляции ($t = 1085 \pm 1300$ °C, $P = 15 \pm 100$ Па, $\tau = 3 \pm 36$ ч) для возгонки As, Sb и Pb, затем путем реагентного осаждения элементарной серой и алюминием в составе Al–Sn-лигатуры в присутствии NH₄Cl для отделения Cu, Fe и Sb. В результате получен Sn-содержащий остаток (выход ~60 %) следующего состава, мас. %: 92,39 Sn, 0,46 Pb, который был подвергнут реагентному рафинированию для получения марочного олова О3 (сквозной выход металла ~68 %) состава, мас. %: 99,5 Sn, 0,009 Pb. Выявлено, что для производства готового продукта марки О1 с прямым извлечением ≥ 90 % целесообразно осуществлять рафинирование из предварительно обезмеженного Sn–Pb-сплава. Разработана принципиальная схема и сформулированы рекомендации для технологического регламента по переработке Sn–Pb-сплава с получением технического олова и рекуперацией образующихся промпродуктов и отходов. В качестве агрегата для вакуумной дистилляции выбрана печь с раздельным получением As-, Sb-, Pb-конденсатов состава, мас. %: 94,2–98,3 As, 5,1–14,5 Sb и 78,9–86,4 Pb соответственно. Экономический эффект от переработки ~480 т/год Sn–Pb-сплава (~50,8 % Sn) с получением ~235 т/год марочного олова О1–О3 достигает ~39 млн руб./год.

Ключевые слова: Sn–Pb-сплав, вакуумная дистилляция, реагентное рафинирование, олово, свинец, медь, железо.

Королев А.А. – канд. техн. наук, гл. инженер АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Тимофеев К.Л. – канд. техн. наук, начальник отдела ИПУ АО «Уралэлектромедь», доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 3). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Мальцев Г.И. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Краюхин С.А. – канд. техн. наук, директор по науке Технического университета УГМК. E-mails: krauhin@tu-ugmk.com.

Для цитирования: Королев А.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Краюхин С.А. Метод переработки Sn–Pb-сплава для получения технического олова. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 6. С. 12–21.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-12-21.

Sn–Pb alloy processing for commercial tin production

A.A. Korolev¹, K.L. Timofeev^{1,2}, G.I. Maltsev¹, S.A. Krayukhin²

¹ JSC «Uralelectromed», Verkhnyaya Pyshma, Russia

² UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Received 20.11.2020, revised 22.03.2021, accepted for publication 29.03.2021

Abstract: The aim of the research is to develop an optimal method for Sn–Pb alloy processing to obtain a marketable product – high-grade tin O1–O3 (Sn ≥ 98.5 %). Laboratory studies were conducted on the refining of the Sn–Pb alloy with the following composition, wt. %: 53–60 Sn; 18–29 Pb, first by vacuum distillation ($t = 1085 \pm 1300$ °C, $P = 15 \pm 100$ Pa; $\tau = 3 \pm 36$ h) for As, Sb and Pb sublimation, then by reagent deposition with elemental sulfur and aluminum as part of the Al–Sn master alloy in the presence of NH₄Cl for Cu, Fe and Sb separation. This resulted in obtaining a Sn-containing residue (yield ~60 %) of the following composition, wt. %: 92.39 Sn; 0.46 Pb that was subjected to reagent refining to obtain O3 grade tin (metal yield ~68 %) with the following composition, wt. %: 99.5 Sn; 0.009 Pb. It was found that it is feasible to carry out refining from a preliminarily decopperized Sn–Pb alloy to obtain a finished O1 grade product with a direct extraction of ≥90 %. A schematic diagram was developed and recommendations were formulated for the process regulations on Sn–Pb alloy processing to obtain commercial tin and recover resulting intermediate products and waste. A furnace with separate production of As, Sb, Pb condensates with the following

composition, wt.%: 94.2–98.3 As; 5.1–14.5 Sb; 78.9–86.4 Pb, respectively, was chosen as a vacuum distillation unit. The economic effect of processing ~480 ton/year of Sn–Pb alloy (~50.8 % Sn) with the production of ~235 ton/year of O1–O3 grade tin is ~39 million rubles/year.

Keywords: Sn–Pb alloy, vacuum distillation, reagent refining, tin, lead, copper, iron.

Korolev A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Main engineer of JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 1). E-mail: A.Korolev@elem.ru.

Timofeev K.L. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC «Uralelectromed», Associate professor of the Department of metallurgy of UMMC Technical University (624091, Russia, Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 3). E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Maltsev G.I. – Dr. Sci. (Eng.), Senior scientific officer, Chief specialist of the Research Center of JSC «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Krayukhin S.A. – Cand. Sci. (Eng.), Director of Science of UMMC Technical University. E-mail: s.krauhin@tu-ugmk.com.

For citation: Korolev A.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Krayukhin S.A. Sn–Pb alloy processing for commercial tin production. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 12–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-12-21.

Введение

Операция рафинирования обусловлена удалением из металлов и сплавов (обычно в жидком виде) примесей, благодаря чему их структура получается более однородной, а следовательно, качество готового продукта значительно возрастает [1–9]. Производство свинца предусматривает несколько стадий, в основном пирометаллургических, по комплексной переработке чернового металла для последовательного удаления примесей — меди, олова, сурьмы, мышьяка, серебра, золота, цинка, висмута. Многие ценные примеси в черновом свинце при рафинировании могут быть извлечены в товарные продукты [10–12].

Филиал «Производство сплавов цветных металлов» (ПСЦМ) АО «Уралэлектромедь» производит рафинированный свинец, перерабатывая карбонизированные кеки сернокислого выщелачивания вельц-оксидов цинковых предприятий, пыли медеплавильного производства и силикатный шлак от производства драгоценных металлов из медеэлектролитного шлама [13–15]. Олово извлекается из чернового свинца в виде оксидов на стадии окислительного рафинирования свин-

ца [16, 17]. После стадийной переплавки оксидов образуется полиметаллический Sn–Pb-сплав сложного состава в количестве 400–500 т/год, содержащий помимо олова и свинца примеси сурьмы, меди, железа и мышьяка (табл. 1).

Цель настоящей работы заключалась в создании оптимального способа переработки Sn–Pb-сплава для получения товарного продукта — марочного олова O1–O3 (содержание Sn ≥ 98,5 %).

Методика исследований

Анализируя известные способы рафинирования Sn-содержащих материалов [18–25], можно заключить, что

— нецелесообразно использовать фильтрацию расплава ввиду малого содержания тугоплавких компонентов;

— применение электрохимических способов рафинирования невозможно вследствие отсутствия на предприятии соответствующей технологической инфраструктуры.

В связи с этим для переработки Sn–Pb-сплава

Таблица 1. Состав Sn–Pb-сплава и марочного олова (ГОСТ 860-75)

Table 1. Composition of Sn–Pb alloy and high-grade tin (GOST 860-75)

Материал	Содержание элементов, мас. %							
	Sn	Pb	Sb	As	Cu	Fe	Bi, S	Zn, Al
Сплав Sn–Pb	53–60	18–29	8–15	5–7	1,9	1,5	–	–
Олово O1	99,90	0,04	0,015	0,01		0,007		0,002
Олово O2	99,57	0,25	0,05	0,015	0,03	0,02–0,05		0,002

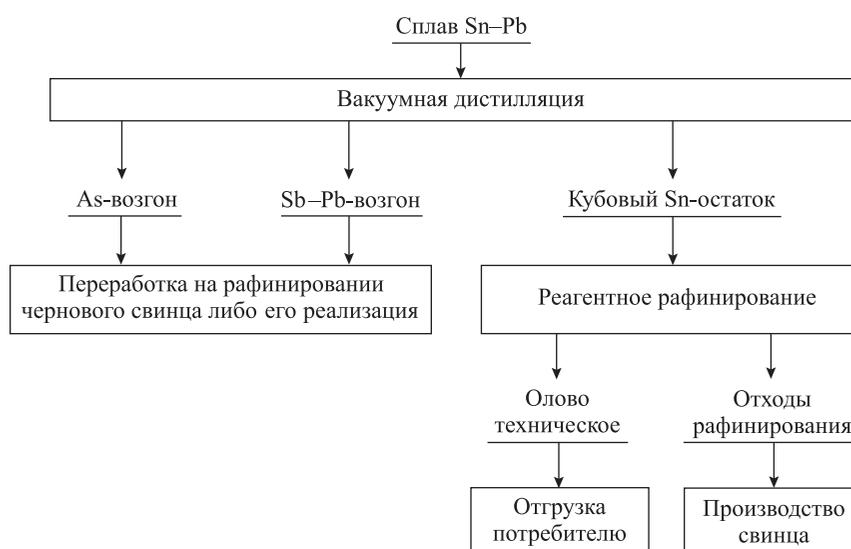


Рис. 1. Предлагаемая схема переработки Sn–Pb-сплава

Fig. 1. Proposed Sn–Pb alloy processing flow chart

предлагается последовательно применить технологические операции в рамках принципиальной схемы (рис. 1):

— вакуумная дистилляция сплава с переводом легколетучих элементов (As, Sb, Pb) в возгоны с последующей конденсацией, а трудновозгоняемых металлов (Fe, Cu) — в кубовый остаток (КО);

— реагентное рафинирование КО от нелетучих примесей (Cu, Fe), а также остатков сурьмы, свинца и мышьяка.

Образующиеся отходы, обороты и способы их переработки вписаны в действующую технологическую структуру ПСЦМ. На первом этапе исследований определяли оптимальные параметры дистилляции: температуру ($t = 1085 \div \pm 1300$ °С), остаточное давление ($P = 15 \div 100$ Па) и продолжительность процесса ($\tau = 2 \div 36$ ч), для выявления возможности раздельной (ступенчатой) конденсации мышьяка и бинарного соединения Pb–Sb с получением кубового остатка, содержащего минимальное количество летучих компонентов, при максимальном переводе в него олова.

Работу проводили на специально разработанной индукционной плавильной вакуумной установке УИПВ-16-10-0,005-УХЛ4, которая включает преобразователь частоты, вакуумную камеру, индуктор с тиглем, системы охлаждения и вакуумной откачки. Основные технические характеристики печи были следующие:

Максимальная температура нагрева, °С	1300
Минимальное остаточное давление, Па	10–15
Скорость нагрева, град/мин	5–40
Точность поддержания температуры, град	± 10
Габаритные размеры установки (длина×ширина×высота), мм	2100×880×1594
Масса установки, кг	890

Рафинирование черного олова проводили в стальном лабораторном котле объемом 2 дм³. Метод реагентного рафинирования олова включает последовательные операции удаления меди и железа в сернистый шликер и удаление сурьмы и мышьяка в виде интерметаллических соединений.

Для рафинирования от меди и железа использовали элементную серу и каменный уголь. Расход серы рассчитывали, исходя из образования соединений Cu₂S и FeS. В разогретый котел загружали слитки черного олова и расплавляли при $t = 290 \div 320$ °С, после чего снимали шлак, затем устанавливали и включали мешалку для перемешивания расплава. В образовавшуюся воронку при температуре 315–320 °С небольшими порциями вводили серу и загружали каменный уголь для «сушки» шликера, после чего снимали с поверхности расплава образовавшийся «сухой» шликер при $t = 340$ °С.

Для рафинирования от мышьяка и сурьмы использовали оловянно-алюминиевую лигатуру

(88 % Al). После ее расплавления при температуре расплава 550 °С после 15 мин перемешивания отключали мешалку и охлаждали систему до 450 °С. При этом образовывался вязкий алюминиевый шлак, для обеднения которого использовали хлорид аммония, добавляемый в расплав при температуре 350–500 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты определения оптимальных режимов дистилляции Sn–Pb-сплавов представлены в табл. 2. Полученные данные по вакуумной дистилляции Sn–Pb-сплавов позволили сделать следующие выводы:

— подтверждена возможность отдельного получения свинцово-сурьмяного и мышьякового конденсатов путем ступенчатого охлаждения образующихся паров металлов при $t = 380 \div 440$ °С и $25 \div 40$ °С соответственно;

— состав Pb–Sb-конденсата, мас. %: 2,0–5,2 As, 5,1–14,5 Sb и 78,9–86,4 Pb;

— состав As-конденсата, мас. %: 94,2–98,3 As, 0,8–2,0 Sb и <0,1 Pb;

— при $t \leq 1200$ °С, $P < 100$ Па и небольшой продолжительности процесса $\tau = 2 \div 3$ ч степень очистки КО от примесей составила As ~ 80 %, Sb ~ 10 % и Pb ~ 13–17 % при выходе КО ≥ 93 % с содержанием ~60 % олова и без его возгонки (см. табл. 2, оп. 1 и 2);

— двукратное увеличение продолжительности процесса ($\tau \approx 6$ ч) при $t \leq 1200$ °С и $P < 70$ Па способствует повышению степени очистки КО от примесей As — 83–85 %, Sb ~ 11 % и Pb ~ 37 %, за счет чего снижается выход КО (< 89 %) с ростом содержания в нем олова >68 % и без возгонки последнего (оп. 3 и 5);

— при дальнейшем увеличении выдержки расплава ($\tau \geq 11,5$ ч) при $P < 60$ Па из КО практически полностью (> 99 %) отгоняются примеси (Pb, Sb, As), уменьшается его выход до 53–64 % с ростом содержания олова до 87–97 % и переходом в состав конденсата ~8 % Sn (оп. 4 и 6);

— с увеличением температуры ($t = 1300$ °С) при $P < 100$ Па интенсифицируется ($\tau \approx 6$ ч) очистка КО от примесей: Pb ~ 99 %, Sb ~ 87 % и As ~ 57 % практически с теми же показателями выхода КО (~54 %), содержанием олова (~97 %) и переходом в состав конденсата (~10 % Sn) (оп. 7).

Таблица 2. Технологические параметры и результаты экспериментов по дистилляции

Table 2. Process parameters and results of distillation experiments

№ опыта	Параметры дистилляции				Кубовый остаток					
	t , °С		τ , ч	P , Па	Выход, %	[Sn], %	Извлечение Sn, %	Степень очистки, %		
	Тигель	Конденсатор						Pb	Sb	As
1	1085	—	3	20–30	93,0	60,6	Pb/Sb/As~100	13,1	4,9	77,4
2	1190	400	2	50–100	94,1	59,2	Pb/Sb/As~100	16,9	9,8	80,7
3	1195	400	6	20–70	81,7	68,8	Pb/Sb/As~100	36,6	3,9	82,6
4	1200	400	12	20–70	63,7	86,9	Pb/Sb/As~100	89,1	11,2	93,3
5	1200	380	6	20–70	88,9	68,4	Pb/Sb/As~100	13,1	10,3	84,6
6	1200	440	36	20–70	53,0	97,3	92,0	99,8	97,7	99,6
7	1300	500	6	20–100	53,6	95,1	89,4	99,1	87,1	57,1
8*	1300	400–550	6	20–100	69,7	94,5	90,5	99,5	75,2	55,7
9	1280	440	6	30–50	50,8	91,7	86,2	99,9	91,3	95,1
10	1270	440	5	30–50	56,0	90,4	93,5	98,7	64,0	97,9
11	1260	440	6	20–30	57,2	86,6	91,6	89,3	49,1	95,6
12	1260	400	7	20–30	55,6	92,6	95,1	99,7	80,1	92,7
13	1260	400	7	20–30	55,0	91,6	93,2	99,6	77,9	95,0
14**	1280	420	6	15–30	94,1	92,4	98,3	88,0	48,3	—

* Повторная дистилляция кубовых остатков, полученных в оп. 3–5.

** Повторная дистилляция чернового олова из оп. 10 и 11.

Отсюда следует, что оптимальными технологическими параметрами вакуумной дистилляции Sn—Pb-сплавов можно считать температуру в зоне испарения 1250—1300 °С при остаточном давлении в печи 25—50 Па и продолжительности выдержки расплава 6—8 ч. Удельная скорость возгонки металлов-примесей составила 70,9 кг/(м²·ч) с поверхности зеркала испарения.

При снижении давления до ≈1 Па возможно уменьшить температуру процесса (700—1100 °С) для извлечения не менее 95 % Pb и Sb, что следует из *T*—*x*-диаграмм, рассчитанных по модели MIVM (рис. 2) [26]. Однако нижний предел давления в процессе был ограничен техническими возможностями вакуумного насоса в данной модификации печи.

При выбранных параметрах провели наработку кубового остатка (черновое олово) для отработки операции реагентного рафинирования. Получены образцы олова с остаточным содержанием при-

месей: ~Pb 0,1±0,4 %, Sb < 2,0 % и As < 0,7 % (оп. 9, 12, 13). Кубовые остатки (оп. 10, 11) с высоким содержанием примесей (≤ 2,8 % Pb и ≤ 4,0 % Sb) подвергли повторной дистилляции, в результате чего получен продукт состава, %: 92,4 Sn, 0,19 Pb и 1,75 Sb (оп. 14). Высокое содержание меди (0,8—1,6 %) и железа (0,5—1,2 %) в исходном Sn—Pb-сплаве обусловило их присутствие в составе КО: 1,7—3,6 % Cu и 0,2—2,3 % Fe. Для повышения эффективности вакуумного рафинирования Sn—Pb-сплава целесообразна установка вакуумного насоса, обеспечивающего остаточное давление ≤1 Па.

Реагентное рафинирование черного олова с относительно высоким содержанием меди (2,3 %) и железа (1,25 %) осуществляли из расплава состава, г/%: олово черновое — 9659/96, сера элементная — 209/2,1 и уголь — 190/1,9, посредством трехкратного снятия шликеров. Постадийный (1/2/3) состав очищаемого олова и образующихся пром-продуктов (выход, мас.%: Sn раф. — 58,6, шлак

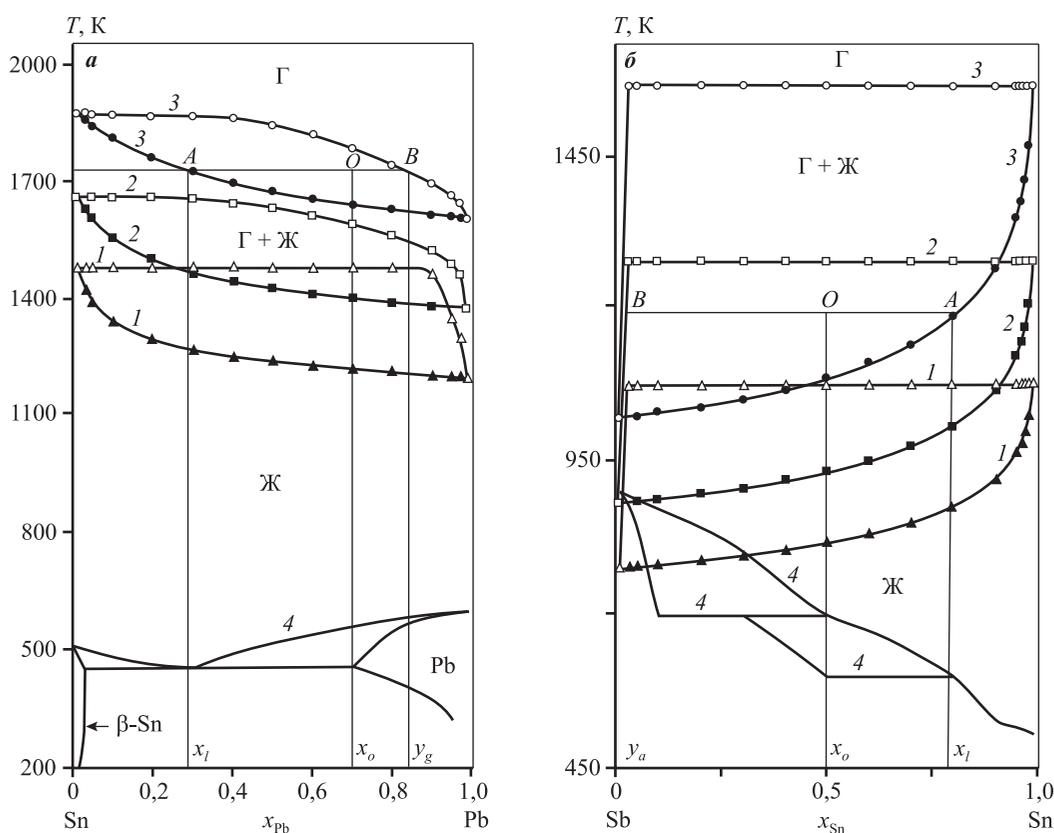


Рис. 2. Фазовые *T*—*x*-диаграммы Sn—Pb (*a*) и Sb—Sn (*б*)
P, Па: 1,33 (1), 13,33 (2), 133,3 (3) и 1·10⁵ (4)

Fig. 2. Phase *T*—*x* diagrams of Sn—Pb (*a*) and Sb—Sn (*б*)
P, Pa: 1.33 (1), 13.33 (2), 133.3 (3) and 1·10⁵ (4)

плавления — 1,5, шликер — 19,6/18,5/1,5) представлен в табл. 3.

Проведенные исследования по реагентному рафинированию черного олова показали:

— 2-кратный избыток серы от стехиометрически необходимого количества в черном олове снизил содержание, %: Cu/Fe до 0,01/0,014 и Pb/As до 0,021/0,01, что соответствует марочному олову O2;

— низкий выход (58,6 %) рафинированного олова обусловлен высоким содержанием меди и железа в черном олове и, соответственно, значительным суммарным количеством (39,6 %) снимаемых шликеров.

Реагентное рафинирование черного олова с относительно низким содержанием меди (1,76 %) и железа (0,22 %) осуществляли из расплава состава,

г/‰: олово черновое — 11080/97,2, сера элементная — 164/1,5, уголь — 146/1,3, посредством 3-кратного снятия шликеров. Постадийный (1/2/3) состав очищаемого олова и образующихся промпродуктов (выход, мас. %: Sn раф. — 74,4, шлак плавления — 1,3, шликер объединенный — 23,3) приведен в табл. 4.

Итак, при снижении содержания меди и железа в черном олове возрастает выход (74,4 %) рафинированного олова за счет уменьшения количества (23,3 %) снимаемых шликеров.

Для рафинирования металла от мышьяка и сурьмы использовали обезмеженный продукт (табл. 4). Очистку проводили посредством контакта рафинируемого сырья с Sn—Al-лигатурой (88 % Al) при температуре 300—550 °С в составе композиции, г/‰: олово обезмеженное — 8983/88,7,

Таблица 3. Состав очищенного олова и промпродуктов при реагентном рафинировании черного олова с высоким содержанием Cu и Fe

Table 3. Composition of purified tin and intermediate products at the reagent refining of crude tin with high Cu and Fe contents

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	Al	S
Sn черн. исх.	0,110	93,39	0,33	1,56	2,30	1,25	0,0010	0,001
Sn раф. (1)	0,065	94,67	0,06	1,70	3,49	0,016	0,0005	0,001
Sn раф. (2)	0,080	98,0	0,06	1,82	0,017	0,020	0,0005	0,002
Sn раф. (3)	0,080	98,0	0,07	1,81	0,028	0,013	0,0005	0,001
Шлак плавления	0,11	92,70	0,11	1,37	3,23	0,029	0,23	0,0013
Шликер (1)	0,07	65,58	0,24	0,95	15,41	2,65	0,96	5,69
Шликер (2)	0,08	82,75	0,21	1,13	0,13	1,25	0,78	6,57
Шликер (3)	0,06	82,60	0,20	1,30	0,18	6,14	0,59	0,049

Таблица 4. Состав очищенного олова и промпродуктов при реагентном рафинировании черного олова с низким содержанием Cu и Fe

Table 4. Composition of purified tin and intermediate products at the reagent refining of crude tin with low Cu and Fe contents

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	Bi	S
Sn черн. исх.	1,440	95,1	0,054	1,43	1,71	0,211	0,01	0,008
Sn раф. (1)	0,025	96,4	0,01	1,77	0,46	0,013	0,01	—
Sn раф. (2)	0,022	96,0	0,01	1,46	0,01	0,021	0,01	—
Sn раф. (3)	0,021	97,4	0,01	1,85	0,01	0,014	0,01	0,031
Шлак плавления	0,08	94,9	0,02	1,88	1,88	1,20	0,01	~0
Шликер суммар.	0,02	76,3	0,07	1,70	7,01	0,42	~0	4,14

Таблица 5. Состав очищенного от сурьмы и алюминия олова и промпродуктов при Sn–Al-лигатурном рафинировании обезмеженного сырья

Table 5. Composition of tin cleaned from antimony and aluminum and intermediate products at Sn–Al alloy refining of decopperized feedstock

Наименование	Содержание, %							
	Pb	Sn	As	Sb	Cu	Fe	S	Al
Sn обезмеж. исх.	0,003	97,8	0,010	1,30	0,014	0,005	0,008	0,002
Sn раф. от Sb (1)	0,006	98,1	0,002	0,64	0,016	0,002	0,008	0,005
Sn раф. от Sb (2)	0,008	98,7	0,002	0,20	0,010	0,004	0,008	0,15
Sn раф. от Al	0,009	99,5	0,002	0,037	0,009	0,003	0,008	0,001
Al-шлак	0,01	35,2	0,093	16,93	0,058	0,006	0,001	7,87
Олово O1	0,04	99,900	0,010	0,015	0,010	0,009	0,008	0,002
Олово O2	0,25	99,565	0,015	0,050	0,030	0,020	0,016	0,002
Олово O3	1,0	98,490	0,030	0,300	0,100	0,020	0,020	–

Sn–Al-лигатура — 932/9,2, NH₄Cl — 217/2,1. Выход рафинированного олова (91,3 % Sn и 6,6 % Al-шлак) и состав образующихся промпродуктов представлены в табл. 5.

Из технической литературы [18, 27, 28] известно об использовании металлического алюминия для рафинирования олова от мышьяка и сурьмы. В нашем случае предложена Sn–Al-лигатура оригинального состава с более низкой температурой плавления, чем у чистого алюминия, позволяющая значительно сократить процесс рафинирования за счет более интенсивного введения алюминия в оловянный расплав, что снижает вероятность образования летучих соединений мышьяка и сурьмы. Дополнительные меры предосторожности при работе с образующимися съемами для минимизации попадания вредных паров в рабочую зону заключаются в следующем:

— укладка образующихся съемов в герметические емкости для последующей транспортировки в начало технологического цикла;

— непрерывный мониторинг рабочей зоны на присутствие паров мышьяка и сурьмы в пределах ПДК;

— использование технологическим персоналом средств индивидуальной защиты.

Кроме того, прорабатываются иные более безопасные способы рафинирования олова от мышьяка, например с металлическим марганцем [29].

Таким образом, при рафинировании обезмеженного олова от мышьяка и сурьмы необходимо вводить алюминиевую лигатуру небольшими порциями, не допуская ее накопления в расплаве, пу-

тем снижения температуры и съемом шлака. Выход Sn после рафинирования от As и Sb составил ~91 %, что по примесям соответствует марке O1, по сурьме — O2, а по олову — O3.

На основании проведенных экспериментов составлена принципиальная технологическая схема переработки Sn–Pb-сплавов, состоящая из стадий вакуумной дистилляции и огневого рафинирования (рис. 3).

Образующиеся отходы мышьяка и Sb–Pb-концентраты реализуются как готовая продукция либо утилизируются в производственном цикле получения свинца. Аспирационные газы, содержащие соединения Pb, Sb, S и As, локализуются в точке выхлопа вакуумного насоса и над котлом реагентного рафинирования, откуда поступают в аспирационную систему рафинирования свинца.

Для промышленной вакуумной дистилляции Sn–Pb-сплава выбрана печь производительностью 700–1000 т/год сплава с возможностью проведения дистилляции в 2 ступени: удаление As и очистка от Pb, Sb.

Для рафинирования предлагается использовать стандартные котлы емкостью на 10 т, обогреваемые газом.

Экономический эффект от переработки вакуумной дистилляцией и последующим реагентным рафинированием может составить ~480 т/год Sn–Pb-сплава (~50,8 % Sn) за счет улучшения качества и, соответственно, повышения цены (благодаря более высокому содержанию целевого металла) реализации товарного продукта ~39 млн руб./год за ~ 235 т/год марочного олова O1–O3.

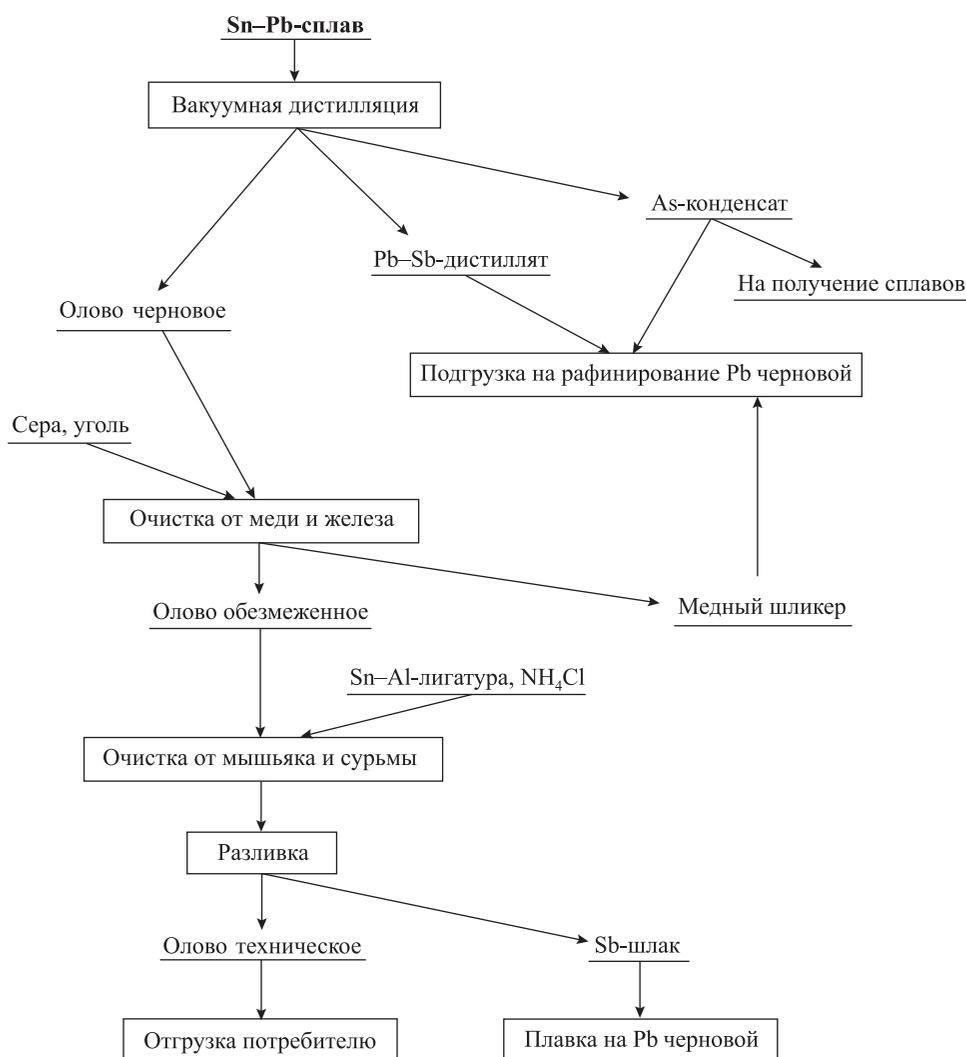


Рис. 3. Принципиальная схема переработки Sn–Pb-сплава

Fig. 3. Sn–Pb alloy processing schematic diagram

Заключение

1. При рафинировании Sn-содержащих сплавов целесообразно сочетать вакуумную дистилляцию с последующей реагентной очисткой получаемого кубового остатка.

2. Достижение экономически обоснованной полноты извлечения As, Pb и Sb из Sn-сплава с применением процесса вакуумной дистилляции позволяет снизить требования к содержанию олова в исходных продуктах, направляемых на рафинирование, до уровня 50–60 % Sn и существенно упрощает последующую схему огневого рафинирования олова — до 2 стадий.

3. С учетом предварительных расчетов экспериментально подтверждены оптимальные пара-

метры вакуумной дистилляции Sn–Pb-сплавов: $t = 1250 \div 1300$ °С, $P = 25 \div 50$ Па, $\tau = 6 \div 8$ ч, удельная скорость возгонки металлов-примесей — 70,9 кг/(м²·ч) с поверхности зеркала испарения. При этом наработано ~10 кг Sn-содержащего кубового остатка (выход ~60 %) состава, %: 92,4 Sn, 0,5 Pb, 2,0 Sb, 0,3 As, 3,3 Cu и 1,3 Fe.

4. Определены оптимальные параметры реагентной очистки (2-кратный избыток серы к примесям в черновом олове, соотношение Sn : Al : NH₄Cl = 45 : 4 : 1) расплава кубовых остатков от Cu, Fe, As и Sb до уровня марочного олова ОЗ (сквозной выход металла ~68 %) состава, %: 99,5 Sn, 0,009 Pb, 0,037 Sb, 0,002 As, 0,009 Cu, 0,003 Fe, 0,002 Bi, 0,008 S и 0,001 Al. Для получения олова марки О1 и повышения выхода готового продукта целесообразно

осуществлять рафинирование из предварительно обезмеженного Sn—Pb-сплава.

5. На основании экспериментальных данных предложена принципиальная схема и разработан технологический регламент по переработке Sn—Pb-сплава с получением технического олова и рекуперацией образующихся промпродуктов и отходов. В качестве агрегата для вакуумной дистилляции выбрана печь с отдельным получением As/Sb—Pb-конденсатов состава, %: As — 94,2÷98,3/2,0÷5,2, Sb — 0,8÷2,0/5,1÷14,5, Pb — <0,1/78,9÷86,4.

6. Экономический эффект от переработки ~480 т/год Sn—Pb-сплава (~50,8 % Sn) с получением ~235 т/год олова марок О1—О3 составляет ~39 млн руб./год.

Литература/References

1. Erez B.-Y., Yitzhak V., Brink Edwin C. M., Ron B. A new Ghassulian metallurgical assemblage from Bet Shemesh (Israel) and the earliest leaded copper in the Levant. *J. Archaeolog. Sci.: Reports*. 2016. Vol. 9. P. 493—504.
2. Yin N.-H., Sivry Y., Avril C. Bioweathering of lead blast furnace metallurgical slags by pseudomonas aeruginosa. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2014. Vol. 86. Pt. C. P. 372—381.
3. Capannesi G., Rosada A., Avino P. Elemental characterization of impurities at trace and ultra-trace levels in metallurgical lead samples by INAA. *Microchem. J.* 2009. Vol. 93. No. 2. P. 188—194.
4. Sun B., Yang C., Gui W. A discussion of the control of non-ferrous metallurgical processes. *IFAC-papers on line*. 2015. Vol. 48. No. 17. P. 80—85.
5. Yin N.-H., Sivry Y., Benedetti M.F. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn—Pb metallurgical industries: A mini review. *Appl. Geochem.* 2016. Vol. 64. P. 128—135.
6. Sethurajan M., Huguenot D., Jain R. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues. *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 324. Pt. A. P. 71—82.
7. Yu Z., Ma W., Xie K. Life cycle assessment of grid-connected power generation from metallurgical route multicrystalline silicon photovoltaic system in China. *Appl. Energy*. 2017. Vol. 185. Pt. 1. P. 68—81.
8. Roest R., Lomas H., Hockings K. Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Pt. 1: Cokes of single coal origin. *Fuel*. 2016. Vol. 180. P. 785—793.
9. Shi X., Zhang J., Yang X. Metallurgical leaching of metal powder for facile and generalized synthesis of metal sulfide nanocrystals. *Colloid. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspects*. 2016. Vol. 497. P. 344—351.
10. Карелов С.В., Набойченко С.С., Мамяченков С.В. Перспективы комплексной переработки свинцовых промпродуктов медеплавильного производства. В сб.: *Тр. Рос.-Инд. симп. «Металлургия цветных и редких металлов»* (Москва, 25 фев.—02 мар. 2002 г.). М.: РАН, 2002. С. 31—35.
Karelov S.V., Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V. Prospects of complex processing of lead industrial products of copper-smelting production. In: *Proc. Russ.-Ind. Symp. «Metallurgy of non-ferrous and rare metals»* (Russia, Moscow, 25 Feb.—02 Mar. 2002). Moscow: RAN, 2002. P. 31—35 (In Russ.).
11. Чинкин Е.В. Исследование и разработка технологии утилизации ценных компонентов свинцовых кеков цинкового гидрометаллургического производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Гинцветмет, 2002.
Chinkin E.V. Research and development of technology for utilization of valuable components of lead cakes of zinc hydrometallurgical production: Abstract of a thesis of the diss. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow: Gintsvetmet, 2002 (In Russ.).
12. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Чинкин Е.В. Исследования для разработки технологической схемы переработки свинцовых кеков с извлечением свинца, цинка, меди и драгоценных металлов. *Цветная металлургия*. 2002. No. 10. С. 26—32.
Tarasov A.V., Besser A.D., Chirkin E.V. Research for the development of a technological scheme for processing lead cakes with the extraction of lead, zinc, copper and precious metals. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2002. No. 10. P. 26—32 (In Russ.).
13. Парфенов А.Н. Способ рафинирования оловянно-свинцового припоя: Пат. 2230127 (РФ). 2002.
Parfenov A.N. Method of refining tin-lead solder: Pat. 2230127 (RF). 2002 (In Russ.).
14. Yang T., Zhu P., Liu W., Chen L., Zhang D. Recovery of tin from metal powders of waste printed circuit boards. *Waste Management*. 2017. Vol. 68. P. 449—457.
15. Jia G., Yang B., Liu D. Deeply removing lead from Pb—Sn alloy with vacuum distillation. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. No. 6. P. 1822—1831.
16. Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В. Способ окислительного щелочного рафинирования свинца: Пат. 2259411 (РФ). 2003.
Chekushin V.S., Baksheev S.P., Oleynikova N.V. Method of oxidative alkaline refining of lead: Pat. 2259411 (RF). 2003 (In Russ.).
17. Скопов Г.В., Старков К.Е., Харитиди Г.П., Якорнов С.А.,

- Булатов К.В.* Способ переработки сульфидных медно-свинцово-цинковых материалов: Пат. 2520292 (РФ). 2012.
- Skorov G.V., Starkov K.E., Kharitidi G.P., Jakornov S.A., Bulatov V.K.* Method for processing sulfide copper-lead-zinc materials: Pat. 2520292 (RF). 2012 (In Russ.).
18. *Мурач Н.Н., Севрюков Н.Н., Полькин С.И., Быков Ю.А.* Metallurgia олова. М.: Metallurgizdat, 1964.
- Murach N.N., Sevryukov N.N., Polkin S.I., Bykov Yu.A.* Metallurgy of tin. Moscow: Metallurgizdat, 1964.
19. Пирометаллургические способы рафинирования олова. URL: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1588-pirometallurgicheskie-sposoby-rafinirovaniya-olova.html> (дата обращения 30.12.2020). Pyrometallurgical methods of tin refining. URL: <http://metal-archive.ru/tyazhelye-metally/1588-pirometallurgicheskie-sposoby-rafinirovaniya-olova.html> (accessed: 30.12.2020) (In Russ.).
20. *Дьяков В.Е., Сутурин С.Н., Долгов А.В., Черкасский Р.И., Климентов Б.В., Кувишинов В.А., Литовченко А.П., Кашарнов Н.П., Садыков З.Г., Сулаков В.П.* Способ переработки оловянных материалов: Пат. 840176 (РФ). 1979.
- Dyakov V.E., Sutturin S.N., Dolgov A.V., Cherkassky R.I., Klimentov B.V., Kuvshinov V.A., Litovchenko A.P., Kasharnov N.P., Sadykov Z.G., Sulakov V.P.* Method of processing tin materials: Pat. 840176 (RF). 1979 (In Russ.).
21. *Дьяков В.Е.* Совершенствование технологии рафинирования расплава олова от мышьяка фильтрацией. *Scientia. Tekhnika*. 2016. No. 4. С. 24—29.
- Dyakov V.E.* Improvement of technology of refining of the molten tin from the arsenic filter. *Scientia. Tekhnika*. 2016. No. 4. P. 24—29 (In Russ.).
22. *Кондратенко Л.А.* Способ получения высокочистого олова: Пат. 2081196 (РФ). 1992.
- Kondratenko L.A.* Method of obtaining high-purity tin: Pat. 2081196 (RF). 1992 (In Russ.).
23. *Котельникова Л.А., Романов И.А.* Огневой способ рафинирования олова от висмута: А.с. 82203 (СССР). 1949.
- Kotelnikova L.A., Romanov I.A.* Fire method of refining tin from bismuth: Author's certificate 82203 (USSR). 1949 (In Russ.).
24. *Саенко М.И.* Способ очистки олова от примесей цинка: А.с. 63326 (СССР). 1941.
- Saenko M.I.* Method of cleaning tin from zinc impurities: Author's certificate 63326 (USSR). 1941 (In Russ.).
25. *Roth A.* Physico-chemical phenomena in vacuum techniques. In: *Vacuum Technology* (Third, Updated and Enlarged Edition). North Holland: Elsevier B.V., 1990. P. 149—199.
26. *Набойченко С.С., Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л.* Комплексная переработка свинецсодержащих промпродуктов вакуумной дистилляцией. *Цветные металлы*. 2020. No. 8. С. 24—31.
- Nabojchenko S.S., Korolev A.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L.* Complex processing of lead-containing industrial products by vacuum distillation. *Tsvetnye metall*. 2020. No. 8. P. 24—31 (In Russ.).
27. *Дьяков В.Е., Лелюк В.Г., Корюкова Л.М., Степанов Г.И.* Способ рафинирования олова от сурьмы и мышьяка: А.с. 588762 (СССР). 1976.
- Dyakov V.E., Lelyuk V.G., Koryukova L.M., Stepanov G.I.* Method of tin refining from antimony and arsenic: Author's certificate 588762 (USSR). 1976 (In Russ.).
28. *Беляев Д.В.* Metallurgia олова. М.: Metallurgizdat, 1960.
- Belyaev D.V.* Metallurgy of tin. Moscow: Metallurgizdat, 1960 (In Russ.).
29. *Дьяков В.Е.* Совершенствование технологии рафинирования расплава олова от мышьяка фильтрацией. *Научный альманах*. 2016. No. 8-1(22). С. 208—216.
- Dyakov V.E.* Improvement of technology of refining of the molten tin from the arsenic filtration. *Nauchnyi al'manakh*. 2016. No. 8-1(22). P. 208—216 (In Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП693

© 2021 г. Д.А. Баранов¹, С.С. Жаткин¹, К.В. Никитин¹, А.А. Паркин¹,
Е.Ю. Щедрин^{1,2}, В.Б. Деев^{3,4}

¹ Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

² ПАО «ОДК-Кузнецов», г. Самара, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

⁴ Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd., Wenzhou, China

Статья поступила в редакцию 28.06.21 г., доработана 08.07.21 г., подписана в печать 19.07.21 г.

Аннотация: Приведены результаты исследования влияния видов сварки (лазерной, электронно-лучевой и аргонодуговой) на свойства неразъемного соединения из сплава марки ЭП693 системы Ni–Cr–W–Co–Mo, используемого в производстве узлов и деталей газотурбинных двигателей. Для получения сварного шва при лазерной и аргонодуговой сварке использована присадочная проволока ЭП367 системы Ni–Mo–Cr–Mn. Для исследуемых видов сварки выполнен сравнительный анализ площадей нагрева, а также плотностей мощности. Установлено, что аргонодуговая сварка характеризуется большими значениями площади нагрева и плотности мощности по сравнению с лазерной и электронно-лучевой. Выявлено, что вид сварки оказывает влияние на особенности формирования сварных швов. Так, при электронно-лучевой сварке шов формируется с переходом на «кинжальное» проплавление в корне шва, а при лазерной – в виде песочных часов. Анализ микроструктуры околошовной зоны показал, что наименьший размер зерен наблюдается при лазерной сварке. Выполнен анализ распределения элементов в сварном соединении. Установлено, что при сварке с применением присадочной проволоки повышается содержание Mo и снижается – W, Co, Al и Ti в сварном шве и околошовной зоне относительно основного материала. Это обуславливает особенности разрушения образцов, полученных рассматриваемыми видами сварки. Разрушение образцов, полученных при аргонодуговой и лазерной сварке, происходило по околошовной зоне со стороны усиления шва, а при использовании электронно-лучевой технологии они разрушались по сварному шву. Механические испытания образцов при комнатной и повышенной температурах показали, что наибольшей прочностью обладают образцы, полученные с использованием лазерной и электронно-лучевой технологий сварки.

Ключевые слова: газотурбинный двигатель, жаропрочный никелевый сплав, лазерная сварка, электронно-лучевая сварка, аргонодуговая сварка, сварное соединение, механические свойства, микроструктура.

Баранов Д. А. – аспирант кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» (ЛВЭТ) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: d.baranov91@mail.ru.

Жаткин С.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛВЭТ СамГТУ. E-mail: sergejat@mail.ru.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Паркин А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛВЭТ СамГТУ.

Щедрин Е.Ю. – гл. сварщик ПАО «ОДК-Кузнецов» (443009, г. Самара, Заводское шоссе, 29), ст. преподаватель кафедры ЛВЭТ СамГТУ.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», профессор кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4); гл. эксперт Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd. (Ouhai Economic Development Zone, 38 Dongfang South Road, Wenzhou, 325006, Zhejiang, China). E-mail: deev.vb@mail.ru

Для цитирования: Баранов Д.А., Жаткин С.С., Никитин К.В., Паркин А.А., Щедрин Е.Ю., Деев В.Б. Исследование влияния различных источников энергии на структуру и механические свойства сварного соединения из никелевого сплава ЭП693. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 6. С. 22–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-22-30.

Study into the effect of different energy sources on the structure and mechanical properties of EP693 nickel alloy weld joint

D.A. Baranov¹, S.S. Zhatkin¹, K.V. Nikitin¹, A.A. Parkin¹, E.Yu. Shchedrin^{1,2}, V.B. Deev^{3,4}

¹ Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

² Public Joint Stock Company «UEC-Kuznetsov», Samara, Russia

³ National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

⁴ Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd., Zhejiang, China

Received 28.06.2021, revised 08.07.2021, accepted for publication 19.07.2021

Abstract: The paper provides the results of a study on the influence of welding types (laser, electron beam, and TIG welding) on the properties of a permanent connection made of an EP693 alloy of the Ni–Cr–W–Co–Mo system used in the production of gas turbine engine components and parts. EP367 filler wire of the Ni–Mo–Cr–Mn system was used to obtain a weld during laser and TIG welding. A comparative analysis of heating areas and power densities was performed for the welding types studied. It was established that TIG welding features by greater values of the heating area and power density in comparison with laser and electron beam welding. It was found that the type of welding affects the features of weld formation. For example, a weld is formed with the transition to knife fusion penetration in the weld root for electron beam welding, and in the form of an «hourglass» for laser welding. The analysis of the heat affected zone microstructure showed that the smallest grain size is formed during laser welding. The distribution of elements in the weld joint was analyzed. It was found that when welding with the use of filler wire, the Mo content increases and the W, Co, Al, and Ti content decreases in the weld and heat affected zone relative to the base metal. This determines the peculiarities of failure for samples obtained using the welding types studied. Samples obtained by TIG and laser welding broke along the heat affected zone on the weld reinforcement side. Samples obtained by electron beam welding broke along the weld. Mechanical tests of samples at room and elevated temperatures showed that samples obtained by laser and electron beam welding have the highest tensile strength.

Keywords: gas turbine engine, heat-resistant nickel alloy, laser welding, electron beam welding, TIG welding, weld joint, mechanical properties, microstructure.

Baranov D.A. – Graduate student of the Department of foundry and high-efficiency technologies (FHET), Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244). E-mail: d.baranov91@mail.ru.

Zhatkin S.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of FHET, SSTU. E-mail: sergejat@mail.ru.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, SSTU. E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Parkin A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Associate professor of the Department of FHET, SSTU.

Shchedrin E.Yu. – Chief welder of the Public Joint Stock Company «UEC-Kuznetsov» (443009, Russia, Samara, Zavodskoe shosse, 29), Senior lecturer of the Department of FHET, SSTU.

Deev V.B. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», Professor of the Department of metal forming of National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), Chief expert of Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd. (Ouhai Economic Development Zone, 38 Dongfang South Road. Wenzhou, 325006, Zhejiang, China). E-mail: deev.vb@mail.ru.

For citation: Baranov D.A., Zhatkin S.S., Nikitin K.V., Parkin A.A., Shchedrin E.Yu., Deev V.B. Study into the effect of different energy sources on the structure and mechanical properties of EP693 nickel alloy weld joint. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 22–30 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-22-30.

Введение

Основной тенденцией в развитии технологий создания газотурбинных двигателей (ГТД) является повышение температуры газа и эксплуатационных нагрузок [1]. В связи с этим в двигателях находят широкое применение жаропрочные сплавы [2]. Одним из эффективных методов снижения себестоимости конструкции при изготовлении деталей сборочных единиц ГТД является создание неразъемных соединений, а так-

же элементов самих деталей сварочными технологиями [3–6].

Стремление повысить жаропрочность и снизить ползучесть жаропрочных сплавов противоречит требованиям сварочного процесса, поскольку с повышением жаропрочности сплавов снижаются такие показатели свариваемости, как сопротивляемость образованию трещин при сварке и последующей термообработке [7, 8].

Свариваемость как один из показателей физических свойств материала является функцией его состава по основным легирующим элементам, а также содержанию примесных элементов. На нее влияют такие физико-механические свойства материалов, как коэффициент линейного расширения, соотношение пределов прочности и текучести, горячая пластичность, темп восстановления пластичности при охлаждении [9].

Для сварки никелевых сплавов применяют различные способы, однако всегда необходимо учитывать причины формирования дефектов сварного шва, которые могут иметь металлургическую природу и отрицательно влиять на ползучесть и коррозионную стойкость [10].

Обеспечение качества сварных соединений из Fe—Cr—Ni- и Ni-сплавов является сложной задачей. Это связано с тем, что сплавы на основе никеля имеют тенденцию к развитию горячего растрескивания при кристаллизации сварного шва. На границах зерен обычно присутствуют жидкие фазы, из-за которых могут формироваться горячие трещины вследствие напряжений, возникающих в процессе усадки охлаждающегося сварного шва [11, 12].

Электронно-лучевая сварка (ЭЛС) наиболее часто используется для сварки суперсплавов на основе никеля. При реализации ЭЛС генерируется очень высокая плотность энергии, но при этом увеличивается вероятность возникновения горячих трещин ликвационного и кристаллизационного типов [12].

Лазерная сварка (ЛС) характеризуется высокой плотностью мощности и все чаще используется для соединения элементов из никелевых сплавов вследствие таких преимуществ, как [13—20]:

- незначительное искажение формы;
- уменьшение размера зоны теплового воздействия;
- повышенная скорость процесса сварки, связанная со значительной проникающей способностью;
- высокое отношение глубины к ширине зоны плавления.

Однако проблемы с возникновением горячих трещин существуют и при ЛС. В связи с этим реализуются альтернативные способы, например сварка трением [21].

Одним из направлений повышения качества сварных швов сплавов на никелевой основе является термическая обработка изделия [22—24].

Следует отметить, что в доступной научной литературе практически отсутствуют результаты исследований по сравнению эффективности различных видов сварки жаропрочных никелевых сплавов.

Ранее авторы исследовали влияние лазерной сварки на структуру и прочность сварных соединений из жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП693 (ТУ 14-1-1960-2004), широко применяющегося при изготовлении деталей и узлов в газотурбинных двигателях [25].

Целью данной работы являлся сравнительный анализ влияния различных источников энергии на формирование структуры и механические свойства сварного соединения из жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП693.

Материалы и методика экспериментов

В качестве исходного материала для экспериментов использовали жаропрочный дисперсионно-твердеющий никелевый сплав ЭП693 (табл. 1) в состоянии поставки в виде листов толщиной 1,8 мм, прошедших у производителя термическую обработку — закалку при температуре 1080—1100 °С с последующим охлаждением в воде. Из листов вырезали образцы размером 200 × 100 × 1,8 мм.

В качестве присадочного материала использовали сварочную проволоку марки ЭП367 согласно ГОСТ 2246-70 (табл. 2).

Соединение образцов осуществляли разными видами сварки в стапеле с медной подложной.

Лазерную сварку (ЛС) выполняли на лазерном CO₂-комплексе TruLaser CELL 7020 («TRUMPF», Германия) по режиму:

- частота следования импульсов 90 кГц;
- мощность 4 кВт;
- скорость сварки 2 м/мин;
- скорость подачи присадочной проволоки 2 м/мин;
- диаметр присадочной проволоки 0,8 мм;
- диаметр лазерного луча в фокусе 0,7 мм;
- фокусное расстояние 280 мм;
- защитный газ — He.

Электронно-лучевую сварку (ЭЛС) проводили на электронно-лучевой установке АЭЛСК-19 (НИТИ «Прогресс», РФ) по режиму:

- ускоряющее напряжение 60 кВ;
- ток луча 120 мА;
- скорость сварки 0,35 м/мин;

Таблица 1. Химический состав (мас.%) жаропрочного сплава ЭП693

Table 1. Chemical composition (wt.%) of EP693 heat-resistant alloy

Основные элементы							Примеси, не более							
Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Mn	S	P	C	Si	Fe	B	Ce
Основа	17,0–20,0	5,0–7,0	3,0–5,0	5,0–8,0	1,6–2,3	1,1–1,6	0,40	0,15	0,015	0,10	0,50	5,0	0,05	0,05

Таблица 2. Химический состав (мас.%) сварочной проволоки марки ЭП367

Table 2. Chemical composition (wt.%) of EP367 grade filler wire

Основные элементы				Примеси, не более				
Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C	S	P	Fe
Основа	14,0–6,0	14,0–16,0	1,0–2,0	0,50	0,08	0,015	0,015	4,0

- диаметр электронного луча в фокусе 0,5 мм;
- осцилляция 0,5 мм;
- фокусное расстояние 190 мм (сварка производилась без подачи присадочной проволоки).

Аргонодуговую сварку (АрДС) осуществляли на посту АРК-3 (сварочный источник ВСВУ-315, ОАО «Электромеханика», РФ) по режиму:

- ток 120 А;
- напряжение 10–12 В;
- скорость процесса 0,35 м/мин;
- сварочная проволока подавалась вручную;
- диаметр присадочной проволоки 2,0 мм;
- защитный газ — Аг.

После сварки часть образцов подвергали термической обработке (ТО) в электрической печи Naberteherm RHTV («Naberteherm», Германия): закалка при $t = 1000 \pm 50$ °С, $\tau = 4$ ч + старение при $t = 700 \pm 50$ °С, $\tau = 16$ ч, охлаждение на воздухе (рекомендуемый режим ТО согласно ПИ 1.4.75.2000 [26]). Испытания образцов на разрыв и определение угла загиба были выполнены в соответствии с требованиями ГОСТ 6996-66 [27].

Химический состав сварных соединений оценивали на спектроанализаторе ARL 3460 («Thermo Fisher Scientific», США). Механические испытания проводили на разрывной машине Testometric модели FS150kN-AX («Testometric Company Ltd.», Великобритания).

Результаты экспериментов и их обсуждение

В зависимости от источника нагрева и скорости сварки происходит различное формирование сварочной ванны. Это обусловлено величиной плот-

ности мощности при различных видах сварки. Известно, что лазерным и электронным пучком можно вести обработку с минимальным пятном и высокой плотностью мощности (табл. 3).

На рис. 1 представлены особенности формирования швов при различных видах сварки:

ЛС — в виде песочных часов;

ЭЛС — с переходом на «кинжальное» проплавление в корне шва;

АрДС — характерное формирование шва с усилением.

Анализ микроструктуры околошовной зоны (ОШЗ) показал (рис. 2, а), что минимальный размер зерна формируется при ЛС (№ 4 по шкале эталонов, согласно ГОСТ 5639-82). Это обусловлено высокими скоростями кристаллизации ванны расплава и за счет интенсивного отвода тепла в основной материал (ОМ).

Характерной особенностью жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП693 является наличие в его составе достаточного коли-

Таблица 3. Связь между площадью нагрева и плотностью мощности в зависимости от вида сварки

Table 3. Relationship between heating area and power density depending on welding type

Вид сварки	Площадь нагрева, см ²	Плотность мощности, Вт/см ²
ЛС	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$
ЭЛС	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^6$
АрДС	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^5$

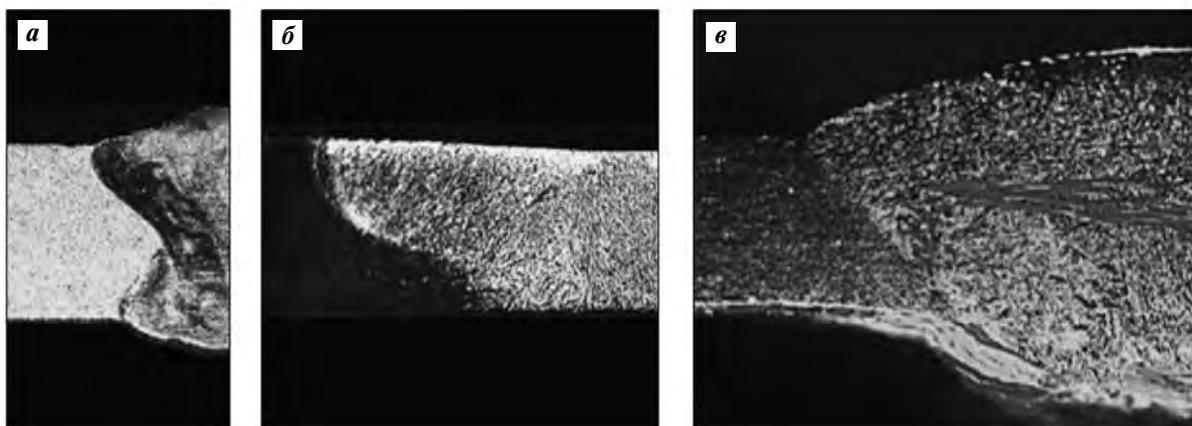


Рис. 1. Формирование сварного соединения в зависимости от вида сварки (×50): ЛС (а), ЭЛС (б) и АрДС (в)

Fig. 1. Weld joint formation depending on welding type (×50): LW (a), EBW (b) and TIGW (v)

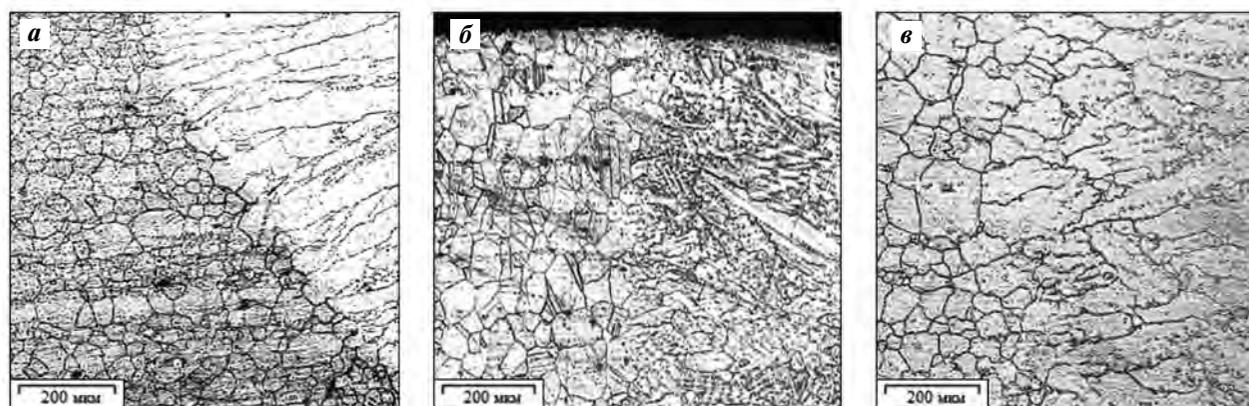


Рис. 2. Микроструктура околошовной зоны после термообработки (×300) в зависимости от видов сварки: ЛС (а), ЭЛС (б) и АрДС (в)

Fig. 2. Microstructure of heat-affected zone after heat treatment (×300) depending on welding types: LW (a), EBW (b) and TIGW (v)

чества алюминия и титана, которые, взаимодействуя с никелем, образуют γ' -фазу типа $Ni_3(Al, Ti)$. Микроструктура данного сплава представляет собой ГЦК-решетку, содержащую карбиды и когерентную с твердым раствором интерметаллидную γ' -фазу, прочность которой возрастает с ростом температуры. Жаропрочность γ' -фазы определяется содержанием в сплаве алюминия и титана. Наибольшая ее величина достигается после закалки и последующего старения, в результате чего образуются мелкодисперсные выделения γ' -фазы, которые в никелевом сплаве ЭП693 составляют от 13 до 15 об.% [8].

Анализ химического состава сварного соединения (табл. 4) показал, что при сварке с применением присадочной проволоки ЭП367 происходит

перераспределение химических элементов, а именно — увеличение содержания Мо и уменьшение W, Co, Al и Ti в сварном шве (СШ) и ОШЗ относительно ОМ. Сварочная проволока ЭП367 не содержит в своем составе Al, Ti, Co и W, поэтому при АрДС и ЛС наблюдается более низкое содержание данных элементов в СШ и ОШЗ по сравнению с основным материалом. В то же время при ЭЛС (где сварочная проволока не используется) содержание этих элементов практически не изменяется. Следовательно, отсутствие Al и Ti в присадочном материале приводит к уменьшению концентрации интерметаллидной γ' -фазы в сварном шве. Данный фактор оказывает положительное влияние при сварке и повышает свариваемость сплава без потери прочностных характеристик.

Таблица 4. Распределение химических элементов (мас.%) в сварном соединении

Table 4. Distribution of chemical elements (wt.%) in weld joint

Элемент	ЭП693	ЭП367	АрДС			ЭЛС			ЛС		
			ОМ	ОШЗ	СШ	ОМ	ОШЗ	СШ	ОМ	ОШЗ	СШ
C	≤ 0,1	≤ 0,08	6,71	7,6	10,46	5,54	6,77	8,03	6,71	7,3	8,47
Mn	≤ 0,4	1,0–2,0	0,22	0,17	0,98	0,29	0,05	0,12	0,14	0,44	0,53
S	≤ 0,015	≤ 0,02	0	0	0,02	0	0,13	0,12	0,24	0,07	0,31
P	≤ 0,02	≤ 0,02	0	0,08	0,07	0,08	0	0,12	0,15	0,02	0
Fe	≤ 5	≤ 4	1,2	0,99	1,02	4,32	3,4	3,65	1,49	1,19	1,2
Cr	17,0–20,0	14,0–16,0	17,3	17,1	15,27	17,1	16,8	16,7	16,9	16,3	15,6
Ni	Основа	Основа	56,9	57,2	57,52	55,9	56,0	54,4	57,9	58,3	58,4
W	5,0–7,0	–	5,23	4,75	2,58	5,3	5,15	5,55	5,64	4,44	3,52
Mo	3,0–5,0	14,0–16,0	3,83	4,42	7,54	3,31	3,26	3,07	2,32	5,36	6,26
Co	5,0–8,0	–	5,22	4,96	2,81	5,1	5,14	4,88	5,39	4,19	3,59
Al	1,6–2,3	–	2,08	1,44	0,97	1,6	1,92	2,06	1,83	1,35	1,21
Ti	1,1–1,6	–	1,3	1,27	0,76	1,42	1,38	1,37	1,25	1,01	0,87

Таблица 5. Механические свойства сплава ЭП693 в зависимости от вида сварки

Table 5. Mechanical properties of EP693 alloy depending on welding type

Технология	Присадочный материал	Режим термической обработки *	σ_B , МПа	
			$t = 20^\circ\text{C}$	800°C
ЛС	ЭП367	3 + С	870–900	735–750
		3 + С + ТО	1080–1130	765–787
ЭЛС	–	3 + С	880–920	–
		3 + С + ТО	1090–1120	770–780
АрДС	ЭП367	3 + С	800–870	–
		3 + С + ТО	1020–1080	640–679
Исходный лист ЭП693	–	3	980–1060	–
	–	ТО	980–1080	588–686

* С – сварка, 3 – закалка, 3 + С – закалка + старение.

Дополнительное легирование шва молибденом из присадочной проволоки повышает деформационную способность и стойкость к образованию трещин при сварке жаропрочных дисперсионно-твердеющих никелевых сплавов. Это обусловлено тем, что при сварке данной проволокой металл шва имеет более низкую жаропрочность и релаксационную стойкость, чем основной материал, что создает условия для релаксации остаточных напряжений в большем объеме более пластичного металла СШ по сравнению с более жаропрочной ОШЗ [28].

Влияние вида сварки и термической обработки на механические свойства сплава ЭП693 представлено в табл. 5.

Ввиду особенностей распределения элементов (табл. 4) разрушение всех сварных соединений, выполненных методами АрДС и ЛС, при механических испытаниях на разрыв произошло по ОШЗ со стороны усиления шва, а полученных с применением ЭЛС — по сварному шву (рис. 3).

Изменения в содержании химических элементов при ЭЛС в сварном соединении незначительны и не оказывают сильного влияния на механиче-

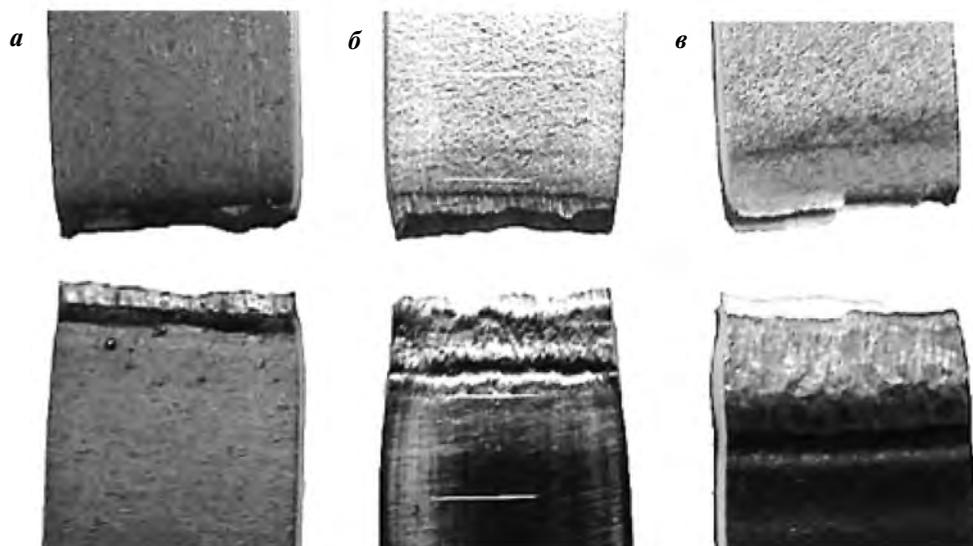


Рис. 3. Характер разрушения образцов в зависимости от вида сварки ($\times 1$): ЛС (а), ЭЛС (б) и АрДС (в)

Fig. 3. Failure pattern of samples depending on welding type ($\times 1$): LW (a), EBW (b) and TIGW (v)

ские свойства материала при комнатной и повышенной температурах (табл. 5).

Применение присадочной проволоки ЭП367 позволяет получать сварные соединения с достаточно высокой прочностью, которая при АрДС и ЛС составляет $\sim 0,9$ от прочности основного материала (до термической обработки), что достигается за счет дополнительного легирования шва молибденом, входящим в состав присадочной проволоки.

Последующая термическая обработка (закалка + старение) после сварки повышает прочность сварных соединений, выполненных методами АрДС, ЭЛС и ЛС, по сравнению с прочностью основного материала, прошедшего аналогичную ТО. Наибольшая прочность в сварных соединениях достигается при ЛС и ЭЛС, что обусловлено меньшими тепловложениями при рассматриваемых видах сварки (см. табл. 3). Данный фактор способствует незначительному увеличению размера зерна в ОШЗ, что обуславливает высокие прочностные свойства соединения при комнатной и повышенной температурах (см. табл. 5).

Выводы

На основании выполненных исследований установлено следующее.

1. Применение присадочной проволоки ЭП367 повышает показатели свариваемости жаропроч-

ного дисперсионно-твердеющего сплава ЭП693 за счет уменьшения содержания γ' -фазы в сварном шве и околошовной зоне.

2. Дополнительное легирование сварного шва молибденом повышает его деформационную способность к образованию горячих трещин при сварке и последующей термической обработке сплава ЭП693.

3. Термическая обработка в виде закалки с последующим старением стабилизирует структуру сварного соединения и повышает прочность шва за счет образования γ' -фазы в процессе старения, тормозящей пластические деформации в сварном шве и околошовной зоне.

4. Применение лазерной сварки позволяет получать сварные соединения с большей прочностью по сравнению с аргодуговой технологией. Это достигается за счет меньшего тепловложения и высокой скорости кристаллизации сварочной ванны, что не вызывает значительных изменений в структуре основного материала и околошовной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания (код проекта № 0778-2020-0005).

Acknowledgments. *The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Education of the Russian Federation within the framework of the project part of the state assignment (Project Code 0778-2020-0005).*

Литература/References

1. *Leyens C.* Advanced materials and coatings for future gas turbine applications. In: *Proceedings of the 24th International congress of the aeronautical sciences* (Yokohama, Japan, 29 August—3 September 2004). P. 1—10.
2. *Иноземцев А.А., Нихамкин М.А., Сандрацкий В.Л.* Автоматика и регулирование авиационных двигателей и энергетических установок. Системы: Учеб. для студ. М.: Машиностроение, 2007.
Inozemcev A.A., Nihamkin M.A., Sandratsky V.L. Automation and regulation of aircraft engines and power plants. Systems: Textbook for student. Moscow: Mashinostroyeniye, 2007 (In Russ.).
3. *Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М.* Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. 2011. No. S2. С. 98—103.
Lomberg B.S., Ovsepyan S.V., Bakradze M.M. High-temperature deformable nickel alloys for advanced gas turbine engines and gas turbine plants. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman*. 2011. No. S2. P. 98—103 (In Russ.).
4. *Henderson M.B., Arrell D., Heobel M., Larsson R., Marchant G.* Nickel-based superalloy welding practices for industrial gas turbine applications. *Sci. Technol. Weld. JOI*. 2004. Vol. 9. Iss. 1. P. 13—21.
5. *Osintsev K.A., Kononov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Y.F., Panchenko I.A., Sundeev R.V.* Research on the structure of $Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels. *Mater. Lett.* 2021. Vol. 294. Art. 129717.
6. *Shen Q., Kong X., Chen X.* Fabrication of bulk Al—Co—Cr—Fe—Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM): Microstructure and mechanical properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. Vol. 74, P. 136—142.
7. *Ломберг Б.С., Моисеев С.А.* Жаропрочные деформируемые сплавы для современных и перспективных ГТД. В кн. *Все материалы: Энциклопед. справочник*. 2007. No. 6. С. 2—5.
Lomberg B.S., Moiseev S.A. Heat-resistant and wrought alloys for modern promising gas turbine engines. In: *All materials: Encyclopedic reference book*. 2007. Vol. 6. P. 2—5 (In Russ.).
8. *Сорокин Л.И.* Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях. *Сварочное пр-во*. 1971. No. 4. С. 4—5.
Sorokin L.I. Weldability of heat-resistant alloys used in aircraft gas turbine engines. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1971. No. 4. P. 4—5 (In Russ.).
9. *Курочко Р.С.* Сварка и пайка жаропрочных материалов горячего тракта ГТД. *Авиационная пром-сть*. 1982. No. 8. С. 4—8.
Kurochko R.S. Welding and soldering of heat-resistant materials of the hot path of the GTE. *Aviacionnaya promyshlennost'*. 1982. No. 8. P. 4—8 (In Russ.).
10. *Caron J.L., Sowards J.W.* Weldability of nickel-base alloys. *Compr. Mater. Process.* 2014. Vol. 6. P. 151—179.
11. *Qian M., Lippold J.C.* Liquefaction phenomena in the simulated heat-affected zone of alloy 718 after multiple post weld heat treatment cycles. *Welding J.* 2003. Vol. 82. No. 6. P. 145—150.
12. *Sashank S. Sravan, Rajakumar S., Karthikeyan R., Nagaraju D.S.* Weldability, mechanical properties and microstructure of nickel based super alloys: A review. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Design and Manufacturing Aspects for Sustainable Energy (ICMED 2020)* (Hyderabad, India, July 10—12, 2020), 2020. Vol. 184. P. 1—3.
13. *Ferro P., Bonollo F., Tiziani A.* Laser welding of copper—nickel alloys: A numerical and experimental analysis. *Sci. Technol. Weld. Joining*. 2005. Vol. 10. No. 3. P. 299—310.
14. *Çam G., Koçak M.* Progress in joining of advanced materials. Pt. 1: Solid state joining, fusion joining, and joining of intermetallics. *Sci. Technol. Weld. Joining*. 1998. Vol. 3. No. 3. P. 105—126.
15. *Çam G., Koçak M.* Progress in joining of advanced materials. *Inter. Mater. Rev.* 1998. No. 43. P. 1—44.
16. *Çam G., Fischer A., Ratjen R., dos Santos J. F., Koçak M.* Properties of laser beam welded superalloys Inconel 625 and 718. In: *Proceedings of the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials, ECLAT'98* (Hannover, 21—23.09.1998). P. 333—338.
17. *Corba C., Ferencz P., Mihăilă I.* Laser welding. *Nonconv. Technol. Rev.* 2018. No.4. P. 34—37.
18. *Bratukhin A.G., Maslennikov S.B., Logunov A.V., Prokopinskaya S.G., Solov'ev Yu.V.* Heat treatment using high-concentrated energy suppliers. *Metal Sci. Heat Treatment*. 1995. Vol. 37. No. 11-12. P. 479—484.
19. *Naffakh-Moosavy H., Aboutalebi M.R., Seyedein S.H., Goodarzi M., Khodabakhshi M., Mapelli, Barella S.* Modern fiber laser beam welding of the newly-designed precipitation-strengthened nickel-base superalloys. *Optics Laser Technol.* 2014. Vol. 57. P. 12—20.
20. *Hong J.K., Park J.H., Park N.K., Eom I.S., Kim M.B., Kang C.Y.* Microstructures and mechanical properties of Inconel 718 welds by CO₂ laser welding. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 201. No. 1. P. 515—520.
21. *Chamanfar A., Mohammad J., Gholipour J., Wanjara P., Yue S.* Suppressed liquation and microcracking in linear

- friction welded WASPALOY. *Mater. Design*. 2012. Vol. 36. P. 113—122.
22. Anbarasan N., Bikash Kumar Gupta, Prakash S., Muthukumar P., Oyyaravelu R., John Felix Kumar R., Jerome S. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of inconel 718. *Mater. Today: Proceedings*. 2018. No. 5. P. 7716—7724.
 23. Yoshinori Ono, Tetsumi Yuri, Nobuo Nagashima, Hideshi Sumiyoshi, Toshio Ogata, Naoki Nagao. High-cycle fatigue properties of Alloy718 base metal and electron beam welded joint. *Phys. Procedia*. 2015. Vol. 67. P. 1028—1035.
 24. Rautio T., Mäkikangas J., Kumpula J., Järvenpää A., Hamada A. Laser welding of laser powder bed fusion manufactured Inconel 718: Microstructure and mechanical properties. *Key Eng. Mater.* 2021. Vol. 883. P. 234—241. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.02.020.
 25. Баранов Д.А., Жаткин С.С., Никитин В.И., Деев В.Б., Никитин К.В., Баринов А.Ю., Юдин Д.М. Обеспечение прочности сварных соединений при лазерной сварке жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП693. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. No. 3. С. 57—65.
Baranov D.A., Zhatkin S.S., Nikitin V.I., Deev V.B., Nikitin K.V., Barinov A.Yu., Yudin D.M. Ensuring the strength of welded connections in laser welding of heat-resistant dispersion-hardening nickel alloy ЭП693. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 4. P. 441—447.
 26. ПИ 1.4.75-2000 Производственная инструкция. Дуговая сварка в среде защитных газов конструкционных, нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов. М.: ОАО «НИАТ». 2000. С. 65—70.
PI 1.4.75-2000. Production instruction. Arc welding in shielding gases of structural, stainless and heat-resistant steel and alloys. Moscow: PJS «NIAT». 2000. P. 65—70 (In Russ.).
 27. ГОСТ 6996-66. Сварные соединения. Методы определения механических свойств. М.: Стандартинформ, 2006.
GOST 6996-66. Welded joints. Methods for determining mechanical properties. Moscow: Standartinform, 2008 (In Russ.).
 28. Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях. *Сварочное пр-во*. 1971. No. 4. С. 4—5.
Sorokin L.I. Weldability of heat resistant alloys used in aircraft gas turbine engines. *Svarochnoe proizvodstvo*. 1971. Vol. 4. P. 4—5 (In Russ.).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП718

© 2021 г. Е.Л. Алексеева, Б.С. Ермаков, Е.Л. Гюлиханданов,
А.А. Альхименко, А.А. Лапеченков, Л. Галата

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ), г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 02.02.21 г., доработана 26.05.21 г., подписана в печать 01.06.21 г.

Аннотация: Исследовано влияние режимов термообработки на коррозионную стойкость и прочностные свойства дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП718, изначально разработанного для условий авиационной промышленности и применяющегося в настоящее время в нефтегазовой отрасли. Рассмотрено влияние температуры закалки (980–1130 °С) и времени выдержки (1–2 ч), а также продолжительности промежуточной и окончательной стадий старения (4–20 ч) при температурах 780 и 650 °С. Установлено, что прочностные и коррозионные свойства сплава ЭП718 определяются температурой закалки. При ее значении 980 °С достигаются наивысшие прочностные характеристики (предел текучести составляет $\sigma_T = 950$ МПа) за счет большего балла зерна, равного 3,5, и наличия включений разного размера (их объемная доля – 0,61 %), однако при этом скорость коррозии достигает $V = 5,88$ г/(м²·ч). При температуре 1130 °С наблюдаются наилучшие коррозионные характеристики ($V = 2,04$ г/(м²·ч)) за счет растворения нежелательных фаз (объемная доля неметаллических включений 0,47 %), однако при этом прочностные свойства понижаются ($\sigma_T = 756$ МПа), что объясняется меньшим баллом зерна – 2,7. Режим старения, состоящий из промежуточной ступени с выдержкой при $t = 780$ °С в течение 5 ч и окончательной ступени при 650 °С, $\tau = 16$ ч с охлаждением на воздухе, приводит к максимальному упрочнению, что выражается в повышении твердости до 37,5–38,5 HRC. С помощью электрохимических исследований показано, что увеличение длительности старения приводит к снижению стабильности пассивного состояния.

Ключевые слова: Инконель 718, никелевые сплавы, ЭП718, коррозионно-стойкие сплавы, коррозия, питтинг, термическая обработка, старение.

Алексеева Е.Л. – вед. инженер НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: alekseeva_el@spbstu.ru.

Ермаков Б.С. – докт. техн. наук, зав. лабораторией ресурса материалов, НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ. E-mail: ermakov55@bk.ru.

Гюлиханданов Е.Л. – докт. техн. наук, профессор Высшей школы физики и технологии материалов, СПбПУ. E-mail: bogomolova_ev@spbstu.ru.

Альхименко А.А. – директор НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ. E-mail: 9586435@mail.ru.

Лапеченков А.А. – инженер НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ. E-mail: andreylapchenkov@gmail.com.

Галата Л. – инженер-исследователь НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ. E-mail: lyuda_9728@mail.ru.

Для цитирования: Алексеева Е.Л., Ермаков Б.С., Гюлиханданов Е.Л., Альхименко А.А., Лапеченков А.А., Галата Л. Влияние термической обработки на коррозионные и прочностные свойства дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП718. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 31–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-31-39.

Heat treatment effect on corrosion resistance and mechanical properties of EP718 precipitation-hardened nickel-based alloy

E.L. Alekseeva, B.S. Ermakov, E.L. Gyulikhandanov, A.A. Alhimenko, A.A. Lapchenkov, L. Galata

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU), Saint-Petersburg, Russia

Received 02.02.2021, revised 26.05.2021, accepted for publication 01.06.2021

Abstract: The paper investigates the effect of heat treatment modes on the corrosion resistance and strength properties of the EP718 precipitation-hardened nickel-based alloy originally developed for the aircraft industry and currently used in the oil and gas industry. The

effect of the annealing temperature (980–1130 °C), holding time (1–2 h) and the time of intermediate and final aging (4–20 h) at 780 °C and 650 °C was studied. It was found that EP718 alloy strength and corrosion properties are determined by the hardening temperature. Highest strength properties are achieved at a hardening temperature of 980 °C (yield strength $\sigma_y = 950$ MPa) due to a higher grain score equal to 3.5 and the presence of inclusions of different size. However, in this case corrosion rate reaches $V = 5.88$ g/(m²·h). The temperature of 1130 °C ensures the best corrosion performance ($V = 2.04$ g/(m²·h)) due to the dissolution of undesirable phases (volume fraction of non-metallic inclusions is 0.47 %), but strength performance is reduced ($\sigma_y = 756$ MPa) in this case as a result of the lower grain score – 2.7. Aging mode consisting of an intermediate aging stage with holding at $t = 780$ °C for 5 h and a final stage at 650 °C for 16 h with air cooling ensures maximum hardening, which is expressed in an increase in hardness to 37.5–38.5 HRC. Electrochemical studies demonstrated that an increase in the aging time leads to a decrease in the stability of the passive state.

Keywords: Inconel 718, nickel-based alloys, EP718, corrosion resistance alloys, corrosion, pitting, heat treatment, ageing.

Alekseeva E.L. – Lead engineer of the Scientific and Technological Complex (STC) «New technologies and materials», Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU) (195251, Russia, Saint-Petersburg, Polytechnicheskaya str., 29). E-mail: alekseeva_el@spbstu.ru.

Ermakov B.S. – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of materials resource, STC «New technologies and materials», SPbPU. E-mail: ermakov55@bk.ru.

Gyulikhandanov E.L. – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Higher School of Physics and Materials Technology, SPbPU. E-mail: bogomolova_ev@spbstu.ru.

Alhimenko A.A. – Director of STC «New Technologies and Materials», SPbPU. E-mail: 9586435@mail.ru.

Lapechenkov A.A. – Engineer of STC «New Technologies and Materials», SPbPU. E-mail: andreylapechenkov@gmail.com.

Galata L. – Research engineer of STC «New Technologies and Materials», SPbPU. E-mail: lyuda_9728@mail.ru.

For citation: Alekseeva E.L., Ermakov B.S., Gyulikhandanov E.L., Alhimenko A.A., Lapechenkov A.A., Galata L. Heat treatment effect on corrosion resistance and mechanical properties of EP718 precipitation-hardened nickel-based alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 31–39 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-31-39.

Введение

Никелевые дисперсионно-твердеющие сплавы применяются в нефтегазовой промышленности для сложного дорогостоящего оборудования, от которого требуется высокая эксплуатационная надежность, а также оптимальное сочетание высокой прочности и коррозионной стойкости [1–3]. Для данных целей широко используется сплав Инконель 718 и другие дисперсионно-твердеющие никелевые и железоникелевые сплавы [4–7].

Ранее было показано [8], что сплавы Инконель 718 и ЭП718 близки по составу и при определенных условиях могут применяться как аналоги, однако коррозионные и прочностные свойства ЭП718 несколько ниже, чем у Инконель 718. Также было установлено [9], что сплав ЭП718 имеет больше включений, которые приводят к снижению этих характеристик. Проведение рекомендованной производителями термической обработки (ТО), согласно [10], приводит к падению коррозионной стойкости и недостаточным по стандарту API 6A [11] для устьевого оборудования и фонтанной арматуры прочностным свойствам.

Имеется множество публикаций, в которых исследуются режимы ТО для зарубежных никелевых сплавов в целях достижения максимально благо-

приятных характеристик в условиях нефтегазовых месторождений [12–17], в то время как для отечественных аналогов, исторически применяющихся в авиапромышленности, подобные данные отсутствуют.

Температура закалки отечественных никелевых сплавов, как правило, выше: согласно [18] она составляет 1100 °C, а в работе [19] указан диапазон 1000–1140 °C для ЭП718. Это обусловлено требованиями к жаропрочным никелевым сплавам, используемым в авиапромышленности, а также для устранения дефектов предшествующей обработки [20]. В результате отечественные сплавы имеют более крупнозернистую структуру и более низкие прочностные характеристики, в то время как для условий нефтегазовой промышленности необходимо, чтобы размер зерен был как можно меньше [21], а прочностные и коррозионные свойства были выше.

Изменение размера зерна в ходе ТО связано с диффузионными процессами, а точнее, с образованием карбидов по границам. Диффузионные процессы при более низкой температуре замедляются, и карбидов становится меньше, что приводит к торможению роста зерна и способствует фор-

мированию мелкозернистой структуры. Однако в работе [18] выявлено менее интенсивное выделение вторичных карбидов в ходе выдержки при $t = 990\text{--}1000$ °С, чем при $t = 1040\text{--}1050$ °С, и повышение прочностных свойств при более высоких температурах закалки за счет увеличения доли крупных выделений γ' -фазы при последующем старении.

С другой стороны, температура 1000 °С и ниже может быть недостаточна для устранения дефектов обработки и растворения нежелательных фаз, что приведет к низкой коррозионной стойкости. Хотя для сплава Инконель 718 режимы термообработки для достижения максимальной коррозионной стойкости состоят из закалки при 980—1050 °С в течение 1 ч и старения при 720—620 °С, $\tau = 8$ ч [5, 21].

Помимо закалки на окончательные коррозионные и прочностные показатели оказывает влияние режим старения. Часто для никелевых сплавов используется двухстадийное старение [22] для достижения максимально возможного уровня прочности и ползучести, но в то же время при таких условиях снижаются усталостные характеристики, склонность к коррозионному растрескиванию и пластичность при относительно низких температурах эксплуатации [21]. Данные о влиянии режимов старения на коррозионные свойства сплава ЭП718 отсутствуют.

Таким образом, влияние термической обработки на характеристики никелевых сплавов существенно, она может приводить к разнонаправленным результатам по коррозионной стойкости и механическим свойствам, что требует тщательного подбора режимов закалки и старения под конкретные условия эксплуатации. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании влияния режимов термической обработки (закалки и старения) железоникелевого дисперсионно-твердеющего сплава ЭП718 на его коррозионные и прочностные характеристики.

Методика исследований

Выплавка сплава ЭП718, произведенного в соответствии с ТУ 14-1-3905-85 «Прутки из сплава марки ХН45МВЮБР-ид (ЭП718-ид), ХН45МВЮБР-пд (ЭП718-пд)», проводилась в заводских условиях и включала вакуумную индукционную плавку и вакуумно-дуговой переplав. Ковку заготовки осуществляли в заводских условиях, диаметр по-

лучаемого прутка составлял 120 мм. Температура деформации была в пределах 950—1120 °С. Химический состав исследуемого сплава приведен ниже, мас. %:

C.....	0,063	W.....	3,20
Ni.....	47,10	Mn.....	0,07
Cr.....	14,00	Al.....	0,97
Mo.....	4,08	S.....	0,0054
Nb.....	0,8	P.....	0,0025
Ti.....	2,02	Fe.....	27,24

Рекомендованный режим термической обработки сплава ЭП718 в соответствии с ТУ 14-1-3905-85 [23] состоит из закалки ($t = 1080$ °С, $\tau = 2$ ч, охлаждение в масле) и последующего двухступенчатого старения ($t = 780$ °С, $\tau = 5$ ч и 650 °С, 16 ч, охлаждение на воздухе). При этом достигаются следующие механические свойства: $\sigma_T = 760$ и 769 МПа; $\sigma_B = 1234$ и 1249 МПа; $\delta = 28\text{--}32$ %; $\psi = 38\text{--}39$ %.

Термическую обработку сплава ЭП718 проводили в камерных печах СНОЛ-1.6.2.5.1/11-И2. Температуру ТО контролировали по поверенной подставной термопаре, впаянной в центр контрольного образца. Точность ведения режима ТО составляла $\pm 2,5$ °С. Закалку осуществляли при температурах 980, 1030, 1080 и 1130 °С с выдержками в течение 1 и 2 ч. При старении на промежуточной и окончательной ступенях варьировали длительность выдержки от 4 до 20 ч.

Стойкость никелевых сплавов к питтинговой коррозии определяли химическим методом в соответствии с требованиями стандарта ASTM G48 (ГОСТ 9.912) в растворе хлорида железа (10 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в течение 72 ч при температуре 50 °С с последующей оценкой скорости общей коррозии (V). Для ее определения образцы в виде пластин размером 50×20×3 мм предварительно очищали, обезжировали и высушивали, а затем определяли их исходную массу с помощью аналитических весов с точностью 10^{-4} г. Расчет общей скорости коррозии проводили по формуле

$$V = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где Δm — потеря массы, г; S — площадь поверхностей образца, м^2 ; τ — продолжительность испытания, ч.

Электрохимические эксперименты для выявления склонности никелевых сплавов к пит-

тинговой коррозии проводили в соответствии со стандартом ASTM G61 [24] в деаэрированном 3,5 %-ном растворе NaCl с pH~2,4 при комнатной температуре при помощи потенциостата Versa (США) и программного обеспечения VersaSTAT. В качестве электрода сравнения использовали стандартный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) ЭВЛ-1МЗ.1, потенциал которого относительно нормального водородного электрода при 20 °С составляет 202 ± 3 мВ. В качестве вспомогательного применяли платиновый электрод. Электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,16 мВ/с.

Механические свойства определяли путем испытаний на растяжение согласно ГОСТ 1497-84 при комнатной температуре на оборудовании Zwick/Roell-Z050 (Германия) с максимальным усилием 5 т. Твердость измеряли методом Роквелла на твердомере ТР 5014 (Россия) согласно ГОСТ 9013-59.

Для выявления структуры образцов их подвергали травлению погружением в травитель Каллинга № 2. Исследование микроструктуры производили с помощью оптического микроскопа Reichert-Jung MeF3A (Австрия), оснащенного анализатором изображений Thixomet (Россия). Объемную долю включений определяли в соответствии со стандартом ASTM E-1245 [25] с помощью автоматизированной съемки на 100–300 полях зрения (их количество выбиралось, исходя из относительной точности 20 %). Подробно методика анализа описана в [26]. Размер зерна оценивали согласно ASTM E1181-02 [27] также в автоматическом режиме с помощью анализатора изображений Thixomet (Россия).

Элементный состав и морфологию неметаллических включений образцов определяли методом растровой электронной микроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом при помощи микроскопа TESCAN-VEGA (Чехия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром.

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры и времени выдержки при закалке на потенциал питтингообразования

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что увеличение температуры закалки и времени выдержки приводит к снижению проч-

ностных свойств (рис. 1, а) и росту пластичности (рис. 1, б) сплава ЭП718. Повышение температуры закалки с 980 до 1030 °С приводит к росту скорости коррозии образцов, однако при дальнейшем увеличении температуры она снижается (рис. 1, в). Отметим, что скорость коррозии образцов после

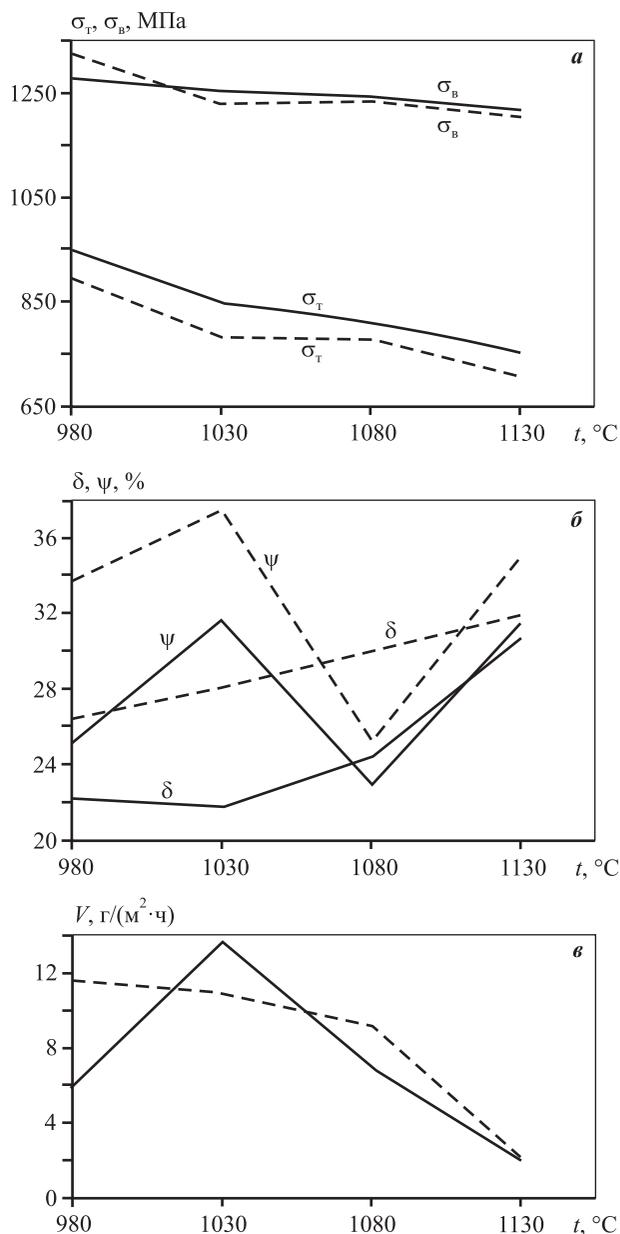


Рис. 1. Влияние температуры и времени выдержки при закалке на прочностные свойства (а), пластичность (б) и среднюю скорость коррозии (в) $\tau = 1$ ч (сплошные линии) и 2 ч (штриховые)

Fig. 1. Effect of temperature and holding time during solution annealing on strength properties (a), plasticity (b) and average corrosion rate (c) $\tau = 1$ h (solid lines) and 2 h (dashed lines)

закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ несколько ниже в сравнении с рекомендованным режимом ТО ($t = 1080\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$): 5,88 и 8,78 г/(м²·ч) соответственно. Максимальные ее значения ($V = 13,59\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$) наблюдались при $t = 1030\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, а минимальные (2,04 и 2,27 г/(м²·ч)) — при $t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 1 и 2 ч соответственно.

Полученные данные подтверждают, что рекомендованная производителем температура закалки $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ не является оптимальной с точки зрения механических и коррозионных свойств. Наиболее оптимальным сочетанием прочностных характеристик и коррозионной стойкости обладают образцы после закалки при $980\text{ }^{\circ}\text{C}$, а наименее благоприятным — при 1030 и $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, для достижения более высоких прочностных показателей сплава ЭП18 необходимо снижать температуру закалки до $980\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для обеспечения высокой коррозионной стойкости следует повышать ее до $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 2, *а* представлена структура ЭП718 после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ и последующего

старения: аустенитные зерна, двойники, включения в виде строчек в направленииковки, а также включения по границам зерен. На рис. 2, *б* показана микроструктура образца после закалки при $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$: границы однородные, зерна рекристаллизованные, крупные, отсутствуют двойники, границы исходных зерен, что свидетельствует о более полном устранении эффектов предшествующей обработки по сравнению с состоянием закалки при $980\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Видно, что для образца после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ (рис. 2, *в*) наблюдается большее количество включений по сравнению с образцом после закалки при $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 2, *г*).

На образцах после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ имеются крупные отдельные включения размером 5–10 мкм — в основном карбиды и нитриды ниобия и титана, а также мелкие карбиды M_6C (где M — это в основном W и Mo), располагающиеся по границам фаз и на поверхности крупных включений нитридов и карбидов (рис. 3, *а, б*). В случае закалки при $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ мелких W - и Mo -содержа-

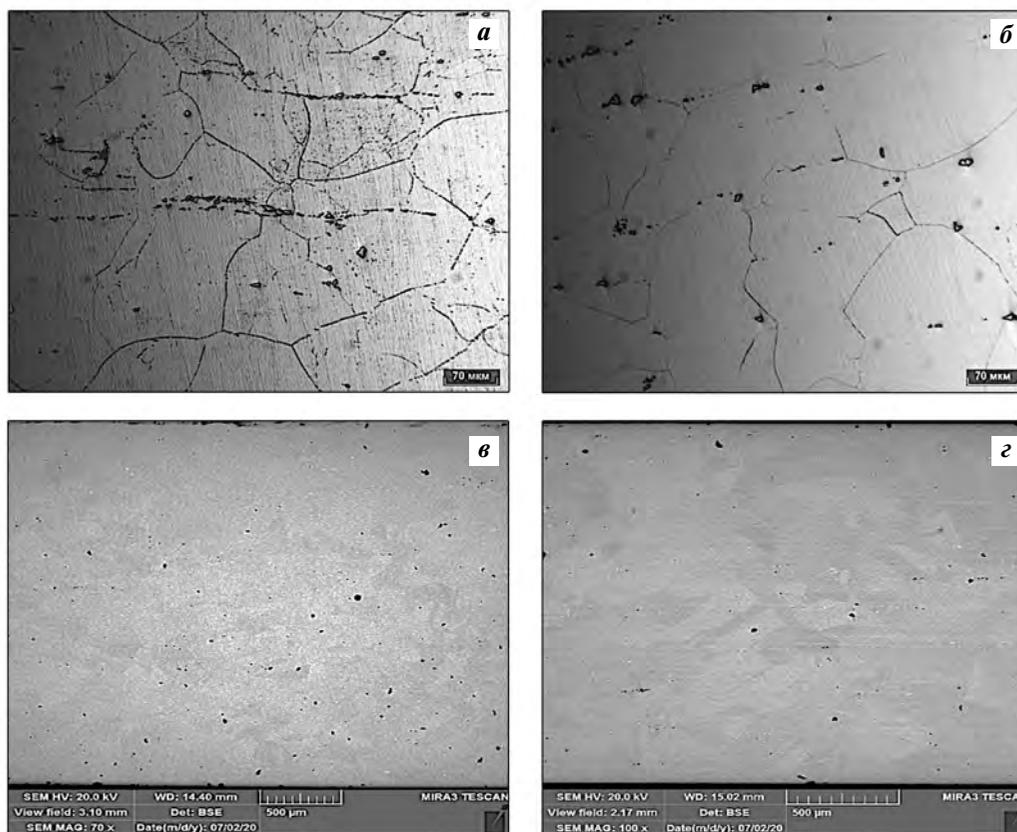


Рис. 2. Структура образцов сплава ЭП718 после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*а, в*) и $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*б, г*)

Fig. 2. Structure of EP718 alloy samples after solution annealing at $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*a, v*) and $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*b, z*)

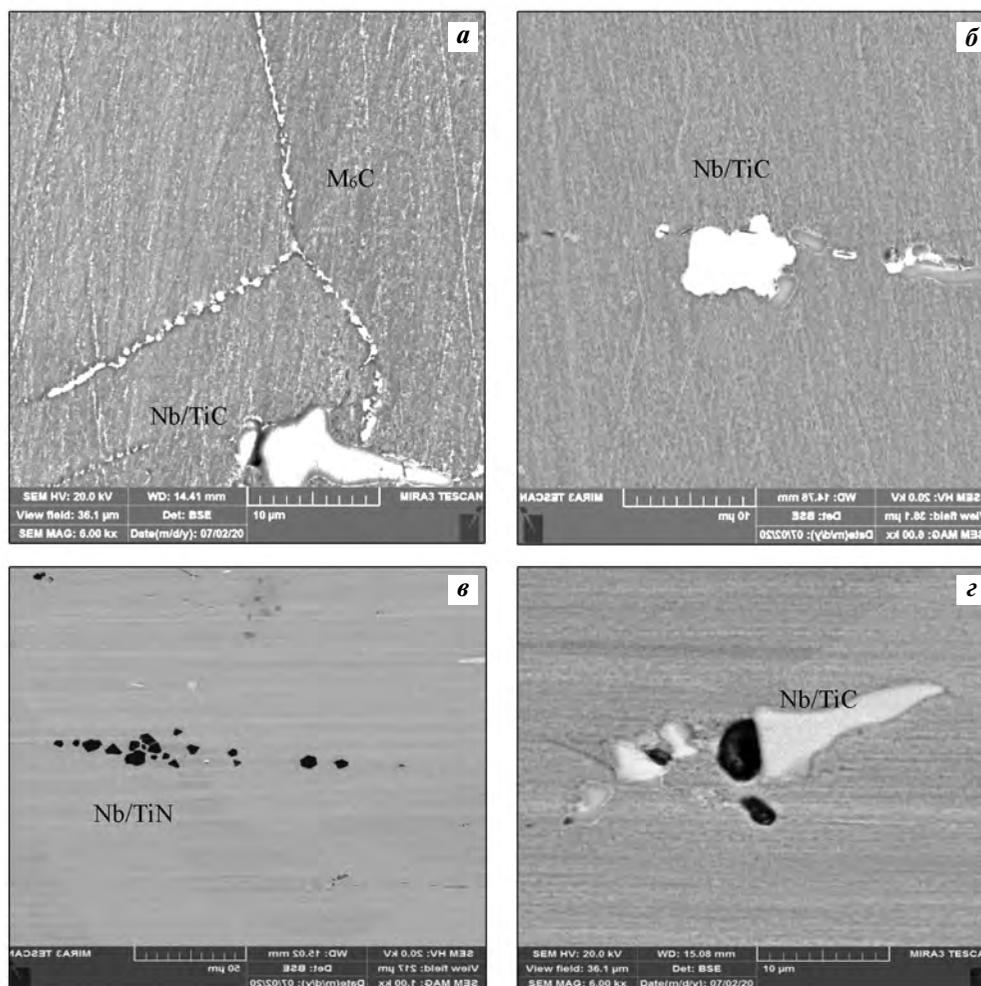


Рис. 3. Микрофотографии включений сплава ЭП718 после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*а, б*) и $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*в, г*)
Fig. 3. Micrographs of EP718 alloy inclusions after solution annealing $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*a, б*) and $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*в, г*)

ших карбидов не обнаружено (рис. 3, *в, г*), т.е. повышение коррозионной стойкости сплава ЭП718 при проведении закалки при $t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно объяснить отсутствием карбидов M_6C . Влияние включений на коррозионные свойства подробно рассмотрено в работах [5, 6], там же было показано, что основное влияние на их снижение оказывают Cr-, W- и Mo-содержащие включения M_6C .

Исследуемые образцы сплава ЭП718 отличаются не только по составу, но и по объемной доле включений, которая оказалась ниже в образце после закалки при $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,45 %) по сравнению с $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,61 %), что объясняется растворением M_6C в температурном диапазоне $1100\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21].

Однако помимо коррозионной стойкости наиболее важной характеристикой является прочность, которая во многом определяется размером

зерна. Более мелкие зерна (балл 3,5) получены при температуре закалки $980\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая обеспечивает повышенные прочностные свойства по сравнению с $t = 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (балл 2,7), и следовательно, является наиболее оптимальной для применения сплава ЭП718 в нефтегазовой промышленности.

Влияние времени выдержки старения на прочностные и коррозионные свойства сплава ЭП718

На образцах после закалки при $t = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ было выполнено исследование влияния продолжительности старения на твердость сплава ЭП718. На промежуточной ступени старения были проведены выдержки в течение 4, 5, 6, 8 и 10 ч, на окончательной — 4, 8, 12, 16 и 20 ч. Охлаждение после промежуточной стадии старения при $t = 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ и

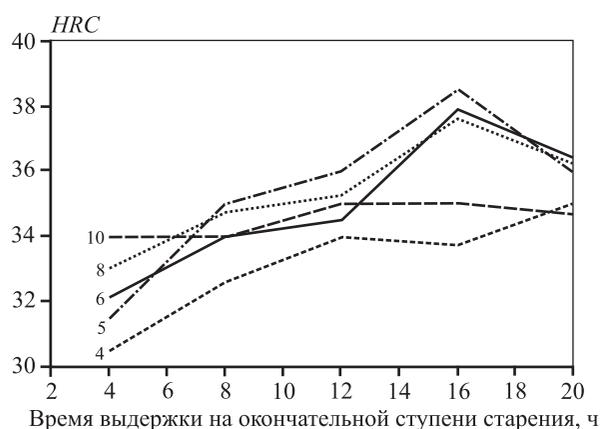


Рис. 4. Твердость сплава ЭП718 в зависимости от времени выдержки при старении
Цифры у кривых (ч) – длительность выдержки на промежуточной стадии старения

Fig. 4. EP718 alloy hardness depending on holding time during aging

Digits near curves (h) mean holding time at the intermediate aging stage

окончательной стадии при 650 °С проводилось на воздухе (рекомендованный режим). Результаты оценки влияния длительности старения на твердость представлены на рис. 4.

Среднеквадратичное (стандартное) отклонение твердости при выдержке на промежуточной ступени старения 4 ч составляет 1,71, 5 ч — 2,53, 6 ч — 2,22, 8 ч — 1,71 и 10 ч — 0,5.

Экспериментальные данные (см. рис. 4) показывают, что длительность выдержки на окончательной ступени старения более значимо влияет на прочностные свойства: увеличение времени выдержки на промежуточной стадии старения с 4 до 10 ч вызывает повышение твердости при окончательном старении в течение 4 ч с 30,5 до 34 HRC, а в течение 20 ч приводит к изменению твердости еще на $\pm 1,5$ HRC. Увеличение времени выдержки на окончательной стадии старения с 4 до 16 ч приводит к постепенному росту твердости. После 16 ч старения имеется пик упрочнения 37,5–38,5 HRC для образцов, выдержанных 5, 6 и 8 ч на первой ступени, после которого твердость постепенно падает. В случае выдержки на первой ступени 4 и 10 ч на окончательной стадии старения пиковое значение твердости 35 HRC наблюдается при 12-часовой выдержке, что намного ниже, чем для образцов, выдержанных на первой ступени старения 5, 6 и 8 ч. Для всех образцов установлено, что при длительности старения более 16 ч на окончательной ступени твердость падает, что сви-

детельствует о разупрочнении сплава ЭП718, т.е. его перестаривании.

Установленные закономерности подтверждают, что рекомендованный техническими условиями режим старения, состоящий из двух ступеней: $t = 780$ °С в течение 5 ч с охлаждением на воздухе и окончательное старение при $t = 650$ °С, $\tau = 16$ ч также с охлаждением на воздухе, подобран эффективно для максимального упрочнения после закалки при $t = 980$ °С.

Влияние времени выдержки на окончательной стадии старения на коррозионные свойства

Для изучения влияния режима окончательной ступени старения на коррозионную стойкость проводили исследования образцов после закалки, промежуточной и окончательной стадий старения при 650 °С в течение 4, 8, 16 и 20 ч. Суммарное время выдержки при старении на двух ступенях составляло 9, 13, 21 и 25 ч.

По изменению силы тока, а также наличию осцилляций на поляризационных кривых образцов после закалки и последующих ступеней старения (рис. 5) видно, что увеличение продолжительности старения снижает стабильность пассивного состояния. Образец с минимальной суммарной выдержкой при старении (9 ч) имеет самую высокую коррозионную стойкость, и рост

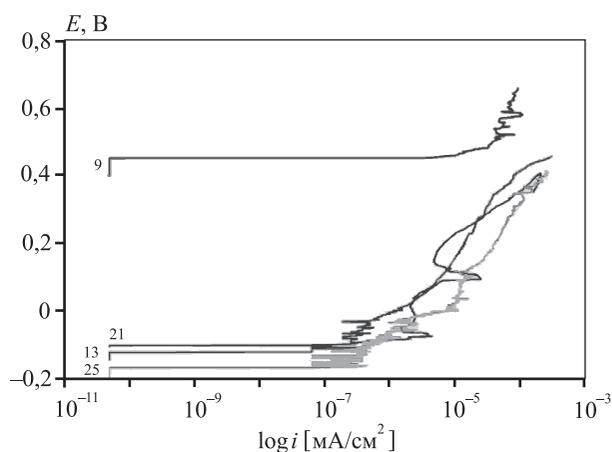


Рис. 5. Влияние времени выдержки при старении (цифры у кривых, ч) на потенциал питтингообразования сплава ЭП718 в 3,5 %-ном растворе NaCl, pH ~ 2,4
Режим старения: $t = 780$ °С, $\tau = 5$ ч; $t = 650$ °С, $\tau = 9, 8, 16$ и 20 ч

Fig. 5. Effect of holding time during aging (digits near curves, h) on the pitting formation potential of EP718 alloy in 3.5 % NaCl solution, pH ~ 2.4

Aging mode: $t = 780$ °С, $\tau = 5$ h; $t = 650$ °С, $\tau = 9, 8, 16$ and 20 h

плотности тока (i) для него начинается в области потенциалов 450 мВ, в то время как для образцов с большим временем выдержки (13, 21 и 25 ч) рост значений i происходит практически с началом поляризации.

На образцах, выдержанных 21 и 25 ч, наблюдаются осцилляции тока, свидетельствующие о зарождении питтингов, т.е. о снижении стабильности пассивного состояния по сравнению с образцами, выдержанными меньшее время.

Таким образом, при увеличении длительности старения стойкость к питтингообразованию падает. Наблюдаемое снижение коррозионной стойкости образцов при увеличении выдержки старения может объясняться укрупнением дисперсных интерметаллидных частиц, которые могут вносить более значимое влияние в электрохимическое поведение сплава. Однако стоит отметить, что значимость влияния старения на коррозионную стойкость ниже по сравнению с закалкой.

Заключение

Проведена оценка структуры и коррозионных свойств сплава ЭП718 в состоянии поставки (послековки) и после термической обработки, состоящей из закалки и последующего двухступенчатого старения. Полученные результаты свидетельствуют о значительной чувствительности сплава ЭП718 к изменению температуры закалки.

Установлено, что режим термической обработки, предусмотренный ТУ 14-1-3905-85, состоящий из закалки при $t = 1080$ °С в течение 2 ч и последующего ступенчатого старения, приводит к низким характеристикам прочности ($\sigma_T = 779$ МПа) и коррозионной стойкости ($V = 8,78$ г/(м²·ч)).

Показано, что проведение закалки при $t = 1130$ °С сплава ЭП718 повышает коррозионную стойкость до 2,04 г/(м²·ч), но снижает прочностные характеристики ($\sigma_T = 756$ МПа).

Подтверждено, что проведение ступенчатого режима старения при $t = 780$ °С, $\tau = 5$ ч и $t = 650$ °С, $\tau = 16$ ч с охлаждением на воздухе на обеих стадиях обеспечивает наибольшее упрочнение, однако увеличение времени выдержки при старении может привести к ухудшению коррозионной стойкости — увеличению вероятности зарождения питтингов.

Таким образом, для повышения прочностных свойств и коррозионной стойкости сплава ЭП718 для применения в качестве материала для

изготовления оборудования в нефтегазовой промышленности предложен следующий режим термообработки: закалка при 980 °С в течение 1 ч, промежуточная (780 °С, 6 ч) и окончательная (650 °С, 16 ч) стадии старения, который обеспечивает механические и коррозионные свойства на уровне 756 МПа и 2,04 г/(м²·ч) соответственно.

Исследование частично финансируется Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (Соглашение 075-15-2021-1333 от 30.09.2021).

Acknowledgments. *The research is partially funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the strategic academic leadership program «Priority 2030» (Agreement 075-15-2021-1333 dated 30.09.2021).*

Литература/References

1. *Craig B.* Materials for oil and gas well construction. *Adv. Mater. Process.* 2008. No. 166(5). P. 33–35.
2. *Свистунова Т.В.* Коррозионно-стойкие сплавы для сред особо высокой агрессивности. *MuTOM.* 2005. No. 8. С. 36–42.
Svistunova T.V. Corrosion-resistant alloys for particularly aggressive environments. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 2005. No. 8. P. 36–42 (In Russ.).
3. *Iannuzzi M., Barnoush A., Johnsen R.* Materials and corrosion trends in offshore and subsea oil and gas production. *Npj. Mater. Degradation.* 2017. Vol. 1. P. 1–11. DOI: 10.1038/s41529-017-0003-4.
4. *Xu J., John H., Wiese G., Liu X.* Oil-grade alloy 718 in oil field drilling application. *Miner., Met., Mater. Soc.* 2010. P. 923–932. DOI: 10.1002/9781118495223.ch70.
5. *Onyewuenyi A., Loria E.A.* Alloy 718 — alloy optimization for applications in oil and gas production. *Miner., Met., Mater. Soc.* 1989. P. 345–362.
6. *Mannan S.* Alloy 945 and its derivatives — higher strength products for oil and gas. In: *Proc. Inter. Conf. NACE. Corrosion-2010* (San-Antonio, Texas, USA. March, 2010).
7. *Mannan S., Patel S.* A new Ni-base superalloy for oil and gas application. *Energy, Aerospace Industr. Appl.* 2008. P. 31–39. DOI: 10.7449/2008/Superalloys_2008_31_39.
8. *Khar'kov A.A., Shakhmatov A.V., Gyulikhandanov E.L., Alekseeva E.L.* Comparative analysis of corrosion-resistant alloys Inconel 718 and ÉP718. *Chem. Petrol. Eng.* 2019. P. 771–778. DOI: 10.1007/s10556-019-00546-4.
9. *Alekseeva E., Karasev A., Jönsson P.G., Alkhimenko A.* Effect of inclusions on the corrosion properties of the nickel-

- based alloys 718 and EP718. *Metals*. 2020. Vol. 10(9). P. 1177–1190. DOI:10.3390/met10091177.
10. Gyulikhandanov E. L., Alekseeva E.L. Structure and properties of nickel-based alloy EP718 in the process of manufacturing. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2020. Vol. 11(6). P. 1317–1324. DOI: 10.1134/S2075113320060076.
 11. ANSI/API Specification 6A (20th Ed. 2010)/ISO 10423:2009. Specification for wellhead and christmas tree equipment, API Publishing Services, Washington D.C., NW.
 12. Rebak R B., Rincon Ortiz M., Iannuzzi M., Kappes M., Rodriguez M. Effect of thermal treatment on the localized corrosion behavior of alloy 718. In: *Proc. Symp. Hydrogen Embrittlement Understanding and Future Research Framework* (Serbia. 26–31.08.2018).
 13. Wang C.P., Ping Yu. G., Huang J. H. The effects of heat treatment and hydrogen on the SCC behavior of superalloy 718. *Corrosion*. 1996. Paper 127 (NACE International, Houston TX).
 14. Devarapalli R.S., Marin E., Cormier J., Le Gall C., Franchet J-M., Jouiad M. Microstructure evolution during thermal aging of Inconel 718. *Energy, Aerospace Industr. Appl.* 2016. P. 11–18. DOI: 10.1007/978-3-319-48210-1_2.
 15. Slama C., Servant C., Cizeron G. Aging of Inconel 718 alloy between 500 and 750 °C. *J. Mater. Res.* 1997. Vol. 12. No. 9. P. 2298–2316. DOI: 10.1557/jmr.1997.0306.
 16. Chen T. Liu X., John H., Xu J., Hawk J. Effect of aging treatment on pitting corrosion behavior of oil-grade nickel base alloy 718 in 3,5 % wt. NaCl Solution. In: *Proc. Inter. Conf. NACE. Corrosion*. 2012. No. 0001263.
 17. Saleem B., Dong H.B., Patel V. Effect of aging on the strength of corrosion-resistant incoloy alloys 945 and 945X: A microstructural perspective. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 748. P. 327–336. DOI:10.1016/j.msea.2019.01.114.
 18. Ульянин Е.А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991.
Ulyanin E.A. Corrosion-resistant steels and alloys: A reference book. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
 19. Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В., Кононова И.С. Исследование статических связей между режимами термической обработки, размерами зерна и механическими свойствами колец из сплава ЭП718-ИД. *Технология металлов*. 2020. No. 3. С. 27–33. DOI: 10.31044/1684-2499-2020-0-3-27-33.
Egorova Yu.B., Davydenko L.V., Kononova I.S. Study of static relationships between heat treatment modes, grain sizes and mechanical properties of rings made of EP718-ID alloy. *Tekhnologiya metallov*. 2020. No. 3. P. 27–33 (In Russ.).
 20. Назаров Е.Г., Масленков С.Б. Термическая обработка аустенитных жаропрочных сталей и сплавов. *МуТОМ*. 1970. No. 3. С. 35–47.
Nazarov E.G., Maslenkov S.B. Heat treatment of austenitic heat-resistant steels and alloys. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 1970. No. 3. P. 35–47 (In Russ.).
 21. Sims Ch.T. Superalloys II: High-temperature materials for aerospace and industrial power. Wiley, 1987.
 22. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения. *Крылья Родины*. 2012. No. 3-4. С. 34–38.
Kablov E.N., Lomberg B.S., Ospennikova O.G. Creation of modern heat-resistant materials and technologies for their production for aircraft engine building. *Kryl'ya Rodiny*. 2012. No. 3-4. P. 34–38 (In Russ.).
 23. ТУ 14-1-3905-85 Прутки из сплава марки ХН45М-ВТЮБР-ИД (ЭП718-ИД), ХН45МВТЮБР-ПД (ЭП718-ПД).
TU 14-1-3905-85 Bars made of alloy grade KhN45MVTYuBR-ID (EP718-ID), KhN45MVTYuBR-PD (EP718-PD) (In Russ.).
 24. ASTM G61 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.
 25. ASTM E-1245 Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis.
 26. Kazakov A.A., Zhitenev A.I. Assessment and interpretation of nonmetallic inclusions in steel. *CIS Iron and Steel Review*. 2018. Vol. 16. P. 33–38.
 27. ASTM E1181-02 Standard Test Methods for Characterizing Duplex Grain Sizes.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Ni, Mn, Fe и Si НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2021 г. Н.А. Белов, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко, М.А. Барыкин

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

Статья поступила в редакцию 02.07.21 г., доработана 29.07.21 г., подписана в печать 05.08.21 г.

Аннотация: Расчетными и экспериментальными методами, включая построение поверхностей ликвидуса, проведен сравнительный анализ фазового состава и морфологии первичных кристаллов в заэвтектических сплавах системы Al–Ca–Ni–X (где X – Fe, Si, Mn). Показано, что дополнительное легирование базового сплава Al–6%Ca–3%Ni железом и кремнием приводит к формированию грубых вытянутых первичных кристаллов размером до 100 мкм в длину. Установлено, что добавка марганца, напротив, приводит к образованию сравнительно небольших (около 20 мкм) компактных первичных кристаллов двух 4-компонентных фаз – предположительно на основе тройных соединений Al_9CaNi и $Al_{10}CaMn_2$. Определен состав эвтектик в четверных сплавах. Все алюминиево-кальциевые эвтектики характеризуются повышенной долей вторых фаз и более тонким строением по сравнению с алюминиево-кремниевой эвтектикой в силумине АК18, а также способностью к сфероидизации при нагреве начиная с 500 °С. Сочетание компактной и сферической морфологий частиц после отжига в сплаве 63–2Mn представляется благоприятным для деформации. Сравнение технологичности экспериментального сплава Al–8%Ca–1%Ni–2%Mn и марочного силумина АК18 показало преимущество первого. По совокупности характеристик он может рассматриваться в качестве основы для разработки заэвтектических сплавов нового поколения как альтернативы поршневым силуминам типа АК18. Экспериментальный сплав, микроструктура которого характеризуется компактной морфологией, малыми размерами первичных кристаллов и тонким строением эвтектики, в отличие от заэвтектических силуминов не требует специального модифицирования.

Ключевые слова: заэвтектические алюминиевые сплавы, алюминиево-кальциевые сплавы, фазовый состав, микроструктура, эвтектика, сфероидизация.

Белов Н.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Наумова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: jan73@mail.ru.

Дорошенко В.В. – канд. техн. наук, инженер кафедры ОМД, мл. науч. сотрудник лаборатории катализа и переработки углеводородов НИТУ «МИСиС». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

Барыкин М.А. – инженер кафедры ОМД НИТУ «МИСиС». E-mail: mr.barykin97.97@mail.ru.

Для цитирования: Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Барыкин М.А. Сравнительный анализ влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 40–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-40-51.

Comparative analysis of the effect of Ni, Mn, Fe and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys

N.A. Belov, E.A. Naumova, V.V. Doroshenko, M.A. Barykin

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

Received 02.07.2021, revised 29.07.2021, accepted for publication 05.08.2021

Abstract: A comparative analysis of the phase composition and morphology of primary crystals in hypereutectic alloys of the Al–Ca–Ni–X system (where X is Fe, Si, Mn) was carried out by calculation and experimental methods, including the construction of liquidus surfaces. Additional alloying of the base Al–6%Ca–3%Ni alloy with iron and silicon leads to the formation of coarse elongated primary crystals up to 100 μm in length. It was found that the addition of manganese, on the contrary, leads to the formation of relatively small (average size about 20 μm) compact primary crystals of two four-component phases. Presumably, they are phases based on ternary compounds Al_9CaNi and

$Al_{10}CaMn_2$. The composition of eutectics in quaternary alloys has been determined. All aluminum-calcium eutectics are characterized by a higher proportion of the second phases, a thinner structure compared to the aluminum-silicon eutectic in AK18 silumin, and are also capable of spheroidization upon heating, starting from 500 °C. The combination of compact and spherical particle morphology after annealing in the 63-2Mn alloy appears to be favorable for deformation. Comparison of the manufacturability of the experimental alloy Al–8%Ca–1%Ni–2%Mn and the grade silumin AK18 showed the advantage of the former. In terms of the totality of its characteristics, the experimental alloy can be considered as the basis for the development of hypereutectic alloys of a new generation as an alternative to piston silumins of the AK18 type. The experimental alloy, the microstructure of which is characterized by a compact morphology and small size of primary crystals and a fine structure of the eutectic, in contrast to hypereutectic silumins, does not require special modification.

Keywords: hypereutectic aluminum alloys, aluminum-calcium alloys, phase composition, microstructure, eutectic, spheroidization.

Belov N.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

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

Doroshenko V.V. – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of Department of metal forming, Junior research scientist of Laboratory of catalysis and processing of hydrocarbons, NUST «MISIS». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

Barykin M.A. – Engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: mr.barykin97.97@mail.ru.

For citation: Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Barykin M.A. Comparative analysis of the effect of Ni, Mn, Fe and Si additives on the microstructure and phase composition of hypereutectic aluminum-calcium alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 40–51 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-40-51.

Введение

Для многих изделий современной техники требуются легкие материалы с заданным комплексом физико-механических свойств [1–5]. В частности, для тяжелонагруженных поршней, работающих при температурах до 300 °C, необходимо иметь не только определенный уровень механических свойств (прочности, твердости, пластичности), но и также низкий коэффициент термического расширения и достаточно высокую теплопроводность. Среди известных материалов этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют заэвтектические силумины [6–9]. Однако они обладают рядом существенных недостатков — хрупкостью кремниевой фазы и необходимостью специального модифицирования (как первичных кристаллов кремния, так и эвтектики), что является непростой задачей [6].

В качестве альтернативы заэвтектическим силуминам предлагаются алюминиево-кальциевые сплавы, которые на основе исследований, проведенных в последние годы [10, 11], показали себя как перспективные материалы, обладающие высокой технологичностью при производстве не только фасонных отливок, но и деформированных полуметаллов. Доэвтектические алюминиево-кальциевые сплавы обладают пониженной плотностью, удачным сочетанием механических свойств и высокой коррозионной стойкостью. При этом

они имеют сложный фазовый состав [12–14]. Следует отметить, что в научной литературе крайне мало данных о диаграммах состояния тройных систем Al–Ca–X, не говоря уже о четверных Al–Ca–X–Y [15–17]. Исследования, проведенные авторами данной статьи, показали, что в таких системах присутствует большое количество тройных соединений, в том числе ранее неизвестных [12–14]. Поэтому построение многокомпонентных фазовых диаграмм в областях существования заэвтектических составов представляет большую научную значимость для создания новых материалов.

Особенностью алюминиево-кальциевых сплавов является то, что дисперсное строение эвтектики может быть достигнуто без использования специальных модификаторов. При этом многокомпонентные эвтектики обладают более тонким строением по сравнению с двойной (Al) + Al_4Ca . В частности, в работах [13, 14] было показано, что в системе Al–Ca–Ni в равновесии с алюминиевым твердым раствором (Al) могут находиться не только фазы из двойных систем (Al_4Ca , и Al_3Ni), но и соединение Al_9NiCa . Это тройное соединение в составе эвтектики (Al) + Al_4Ca + Al_9NiCa , содержащей около 6 % Ca и 3 % Ni, характеризуется субмикронным строением и способно к сфероидизации при отжиге.

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

Обозначение	Концентрация, мас. %							
	Ca	Ni	Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Al
63-0	6	3	—	—	—	—	—	Осн.
63-2Fe	6	3	2	—	—	—	—	Осн.
63-2Si	6	3	—	2	—	—	—	Осн.
63-2Mn	6	3	—	—	2	—	—	Осн.
81-2Mn	8	1	—	—	2	—	—	Осн.
AK18	—	1	—	18	—	1	1	Осн.

Что касается целенаправленного поиска желательной морфологии первичных кристаллов в многокомпонентных Al—Ca-сплавах, то в данном направлении работы практически не проводились. При этом следует принять во внимание, что исследования, выполненные на двойных заэвтектических сплавах, показали достаточно высокую деформационную пластичность интерметаллида Al_4Ca [18—20]. Исходя из соображений экономности легирования для решения данной задачи целесообразно ориентироваться на дешевые традиционные добавки, в частности железо, кремний и марганец. Последние, как правило, присутствуют во вторичном сырье, что предполагает возможность удешевления производства сплавов [17].

Исходя из вышесказанного была определена цель данной работы, которая состояла в проведении сравнительного анализа влияния добавок Ni, Mn, Fe и Si на микроструктуру и фазовый состав заэвтектических алюминиево-кальциевых сплавов и оценке возможности использования таких материалов вместо заэвтектических силуминов.

Методика эксперимента

Основными объектами исследования были пять алюминиево-кальциевых сплавов, включая четыре, содержащих по 6 %¹ Ca и 3 % Ni: 1 базовый (без добавок) и 3 сплава с 2 %-ными добавками Fe, Si и Mn. На основе результатов, полученных на всех четырех образцах, был приготовлен сплав оптимизированного состава.

Экспериментальные сплавы, составы и обозна-

чения которых приведены в табл. 1, готовили в электропечи сопротивления фирмы «GRAFICARBO» (Италия) в графитовом тигле на основе алюминия высокой чистоты А99 (ГОСТ 11069-2001). Кальций и кремний вводили в чистом виде, а никель, железо и марганец — в виде лигатур на основе алюминия (Al—20%Ni, Al—10%Fe и Al—10%Mn соответственно). Разливку осуществляли в графитовую форму при температуре 730—750 °С, получая плоские слитки размером 15×30×180 мм (скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 К/с). Объектом сравнения был заэвтектический силумин, состав которого соответствовал марочному сплаву АК18 [6], приготовленному в аналогичных условиях, что и экспериментальные алюминиево-кальциевые образцы.

Термообработку слитков проводили в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100 с точностью поддержания температуры около 3 К. Горячую прокатку слитков осуществляли на лабораторном стане 260 (тип стана — Дуо, реверсивный, максимальная ширина проката — 250 мм, скорость прокатки — 0,2 м/с).

Микроструктуру литых и термообработанных образцов изучали с помощью оптического микроскопа (ОМ) Olympus GX51 (Россия) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3 (Чехия), укомплектованного энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства «Oxford Instruments» (Великобритания) и программным обеспечением Aztec (Великобритания), также использованных для микрорентгено-спектрального анализа (МРСА).

Для проведения дифференциального термического анализа применяли калориметр Setaram Labsys DSC 1600 (Франция). Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 К/мин. Плотность из-

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

меряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AND HR-202i (Япония).

Для расчета фазового состава сплавов использовали программу Thermo-Calc (база данных TTAL5) [21].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Расчет поверхности ликвидуса системы Al–Ca–Ni (рис. 1, *a*) позволил обосновать концентрации кальция и никеля в базовом сплаве 63-0 (см. табл. 1). При этом принимали во внимание результаты работы [13], согласно которой тройная эвтектика содержит фазы Al_4Ca и Al_9CaNi . Также учитывали расширение области первичной кристаллизации (Al) для выбранных условиях литья [12]. Как видно из рис. 1, *б*, микроструктура базового сплава 63-0 очень близка к эвтектической при небольшом количестве первичных кристаллов (Al). Сама эвтектика (Al) + Al_4Ca + Al_9CaNi характеризуется достаточно тонким строением, а частицы интерметаллидов способны к сфероидизации в процессе отжига (см. рис. 1, *в*).

Для выбора концентрации четвертого элемента (X) были рассчитаны поверхности ликвидуса соответствующих систем при постоянном содержании кальция (6 %), что отражено на рис. 2. Из результатов расчета следует, что при 3 % Ni и 2 % добавок (Fe, Si, Mn) все четверные сплавы должны иметь заэвтектическую структуру, что подтверждается результатами МРСА. Поскольку в термодинамической базе данных TTAL5 отсутствуют тройные соединения Al_9CaNi , $Al_{10}CaFe_2$ и $Al_{10}CaMn_2$, результаты расчета рассматривали как оценочные, а идентификацию первичных кристаллов проводили методом МРСА.

Как видно из рис. 3, во всех четверных сплавах присутствует достаточно большое количество первичных интерметаллидов, которые различаются по размерам и морфологии. При добавлении железа и кремния (обр. 63-2Fe и 63-2Si) первичные кристаллы имеют форму игл, размер некоторых из них превышает 100 мкм (рис. 3, *a*, *б*). Очевидно, что данная структура заведомо является неблагоприятной, поскольку такие кристаллы обуславливают низкую пластичность. Совершенно другая картина наблюдается для сплава с марганцем (обр. 63-2Mn), в котором первичные кристаллы имеют компактную морфологию и размер менее 50 мкм (рис. 3, *в*) Именно такая морфология харак-

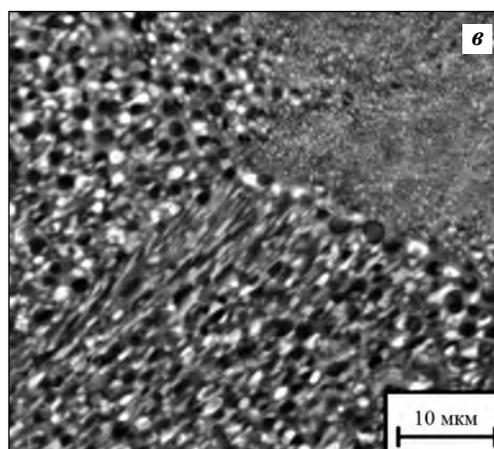
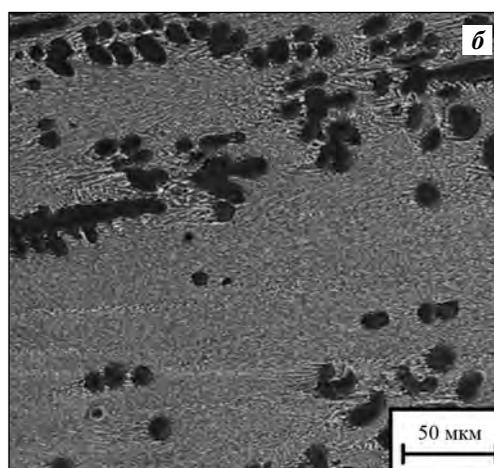
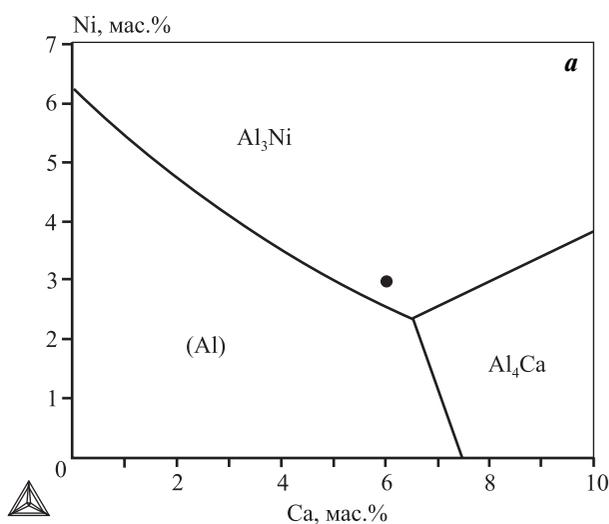


Рис. 1. Проекция ликвидуса системы Al–Ca–Ni (*a*) и структура (СЭМ) базового сплава Al–6%Ca–3%Ni в литом состоянии (*б*) и после отжига при $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ ч}$ (*в*)

Fig. 1. Liquidus projection Al–Ca–Ni system (*a*) and base alloy structure (SEM) Al–6%Ca–3%Ni in as-cast state (*б*) and after annealing at $t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ h}$ (*в*)

терна для первичных кристаллов кремниевой фазы в эвтектических силуминах, которые подвергались модифицированию в процессе плавки [6, 7]. Однако в отсутствие модифицирования размер первичных кристаллов кремния, как правило, на-

много больше. Структура сплава АК18, полученная в аналогичных условиях литья, подтверждает сказанное, что видно из рис. 3, г.

Результаты анализа состава первичных кристаллов приведены в табл. 2. С учетом скудности

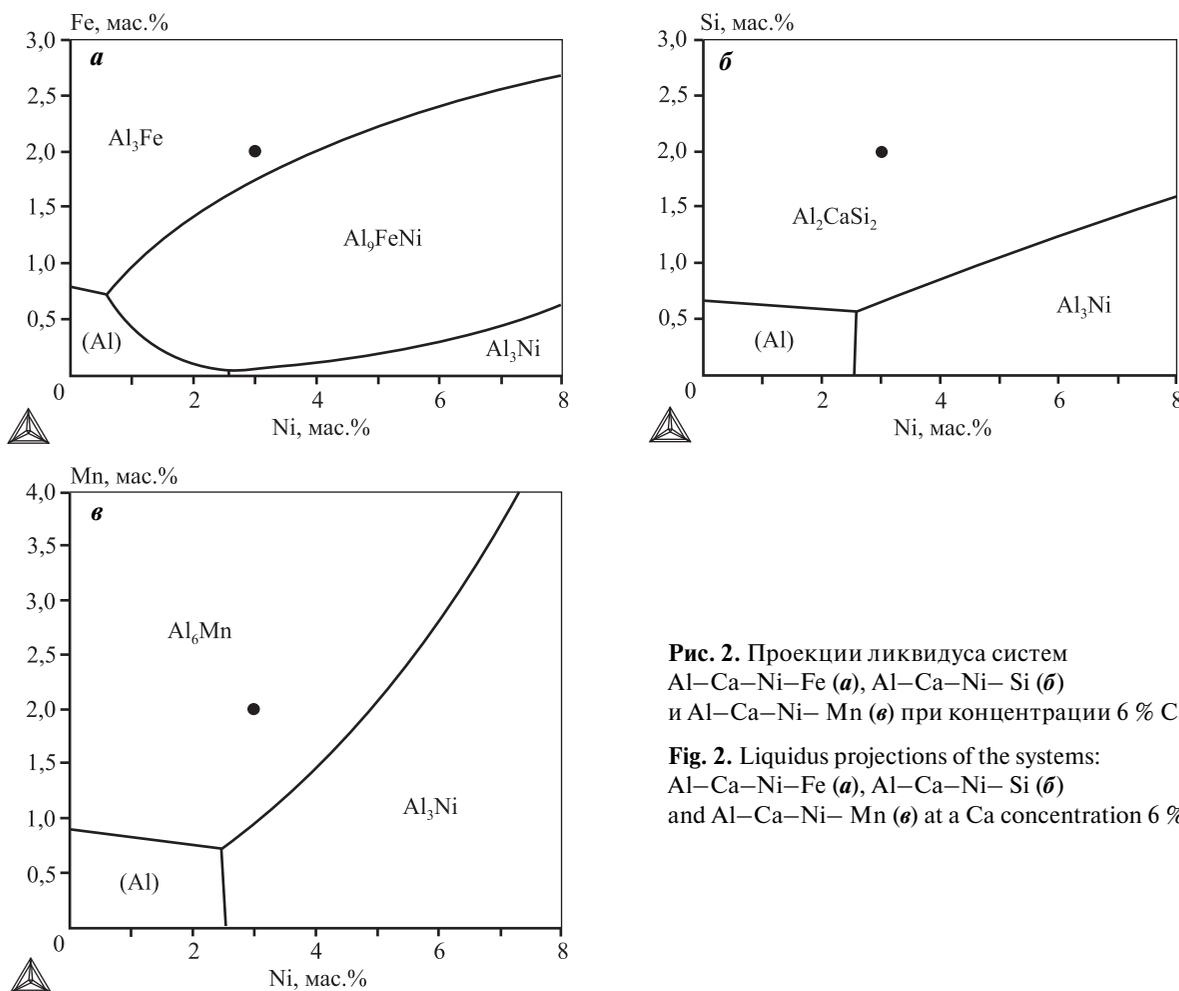


Рис. 2. Проекция ликвидуса систем Al–Ca–Ni–Fe (а), Al–Ca–Ni– Si (б) и Al–Ca–Ni– Mn (е) при концентрации 6 % Ca
Fig. 2. Liquidus projections of the systems: Al–Ca–Ni–Fe (a), Al–Ca–Ni– Si (b) and Al–Ca–Ni– Mn (e) at a Ca concentration 6 %

Таблица 2. Средний состав первичных кристаллов в экспериментальных сплавах

Table 2. Average composition of primary crystals in experimental alloys

Морфология кристаллов	Идентификация фазы	Концентрация, мас. % (ат.%)					
		Ca	Ni	Fe	Si	Mn	Al
Сплав 63-2Fe							
Иглообразные	Al ₈ CaFeNi?	11 (9)	17 (10)	13 (8)	–	–	59 (73)
Сплав 63-2Si							
Иглообразные	Al ₂ CaSi ₂	37 (20)	< 0,01	–	27 (40)	–	26 (40)
Сплав 63-2Mn							
Компактные	Al ₁₀ Ca(Mn,Ni) ₂	10 (8)	22 (13)	–	–	3 (2)	65 (77)
Компактные	Al ₉ Ca(Ni,Mn)	10 (9)	25 (15)	–	–	5 (3)	60 (73)

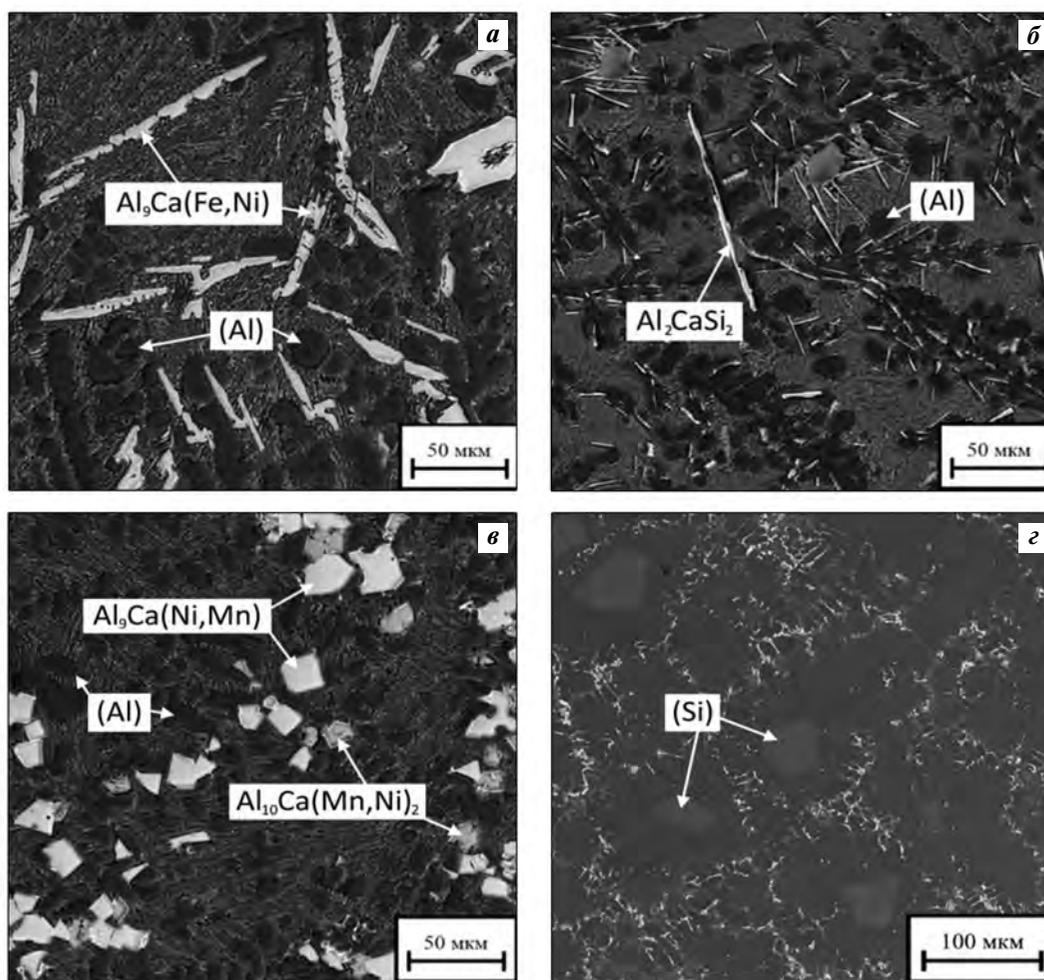


Рис. 3. Микроструктуры (СЭМ) заэвтектических сплавов разных систем легирования (см. табл. 1 и 2)
a – образец 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – АК18

Fig. 3. Microstructures (SEM) of hypereutectic alloys of different alloying systems (see table 1 and 2)
a – sample 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – FM180

информации по фазовым диаграммам тройных (Al—Ca—X) и, тем более, четверных систем идентификация этих кристаллов носит оценочный характер. Исключение составляет сплав 63-2Si, в котором первичные кристаллы полностью отвечают известному соединению Al_2CaSi_2 [12]. В образце 63-2Fe первичные кристаллы могут быть описаны формулой $\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Fe},\text{Ni})$, что возможно соответствует фазе на основе соединения Al_9CaNi [16], в котором часть атомов никеля замещена железом. В сплаве с марганцем наиболее сложная ситуация, поскольку выявляются 2 фазы, содержащие все 4 элемента, с близкой морфологией. Одна из них (в которой марганца больше, чем никеля) может быть описана формулой $\text{Al}_{10}\text{Ca}(\text{Mn},\text{Ni})_2$ и представлять фазу на основе соединения $\text{Al}_{10}\text{CaMn}_2$ [15], в ко-

торой часть атомов марганца замещена никелем. Вторая фаза (в ней никеля больше, чем марганца) может быть описана формулой $\text{Al}_9\text{Ca}(\text{Ni},\text{Mn})$, т.е. представлять собой раствор марганца в соединении Al_9CaNi [13, 15, 22].

Как известно, оптимальная структура заэвтектического силумина должна не только содержать сравнительно небольшие кристаллы первичного кремния, но и иметь достаточно дисперсное строение алюминиево-кремниевой эвтектики, что требует использования комбинированного модифицирования [6, 7]. В алюминиево-кальциевых сплавах все эвтектики, которые являются многофазными, характеризуются субмикронным строением (рис. 4, *a–в*), в то время как в сплаве АК18 эвтектика гораздо грубее (рис. 4, *г*).

Таблица 3. Средний состав эвтектики в экспериментальных сплавах

Table 3. Average eutectic composition in experimental alloys

Сплав	Эвтектика	Концентрация, мас.%					
		Ca	Ni	Fe	Si	Mn	Al
63-2Fe	(Al) + Al ₄ Ca + Al ₈ CaFeNi?	8	0,6	< 0,1	–	–	Осн.
63-2Si	(Al) + Al ₄ Ca + Al ₂ CaSi ₂ + Al ₉ CaNi	7	4	–	0,5	–	Осн.
63-2Mn	(Al) + Al ₄ Ca + Al ₁₀ Ca(Mn,Ni) ₂ + Al ₉ Ca(Ni,Mn)	7,5	3	–	–	1	Осн.

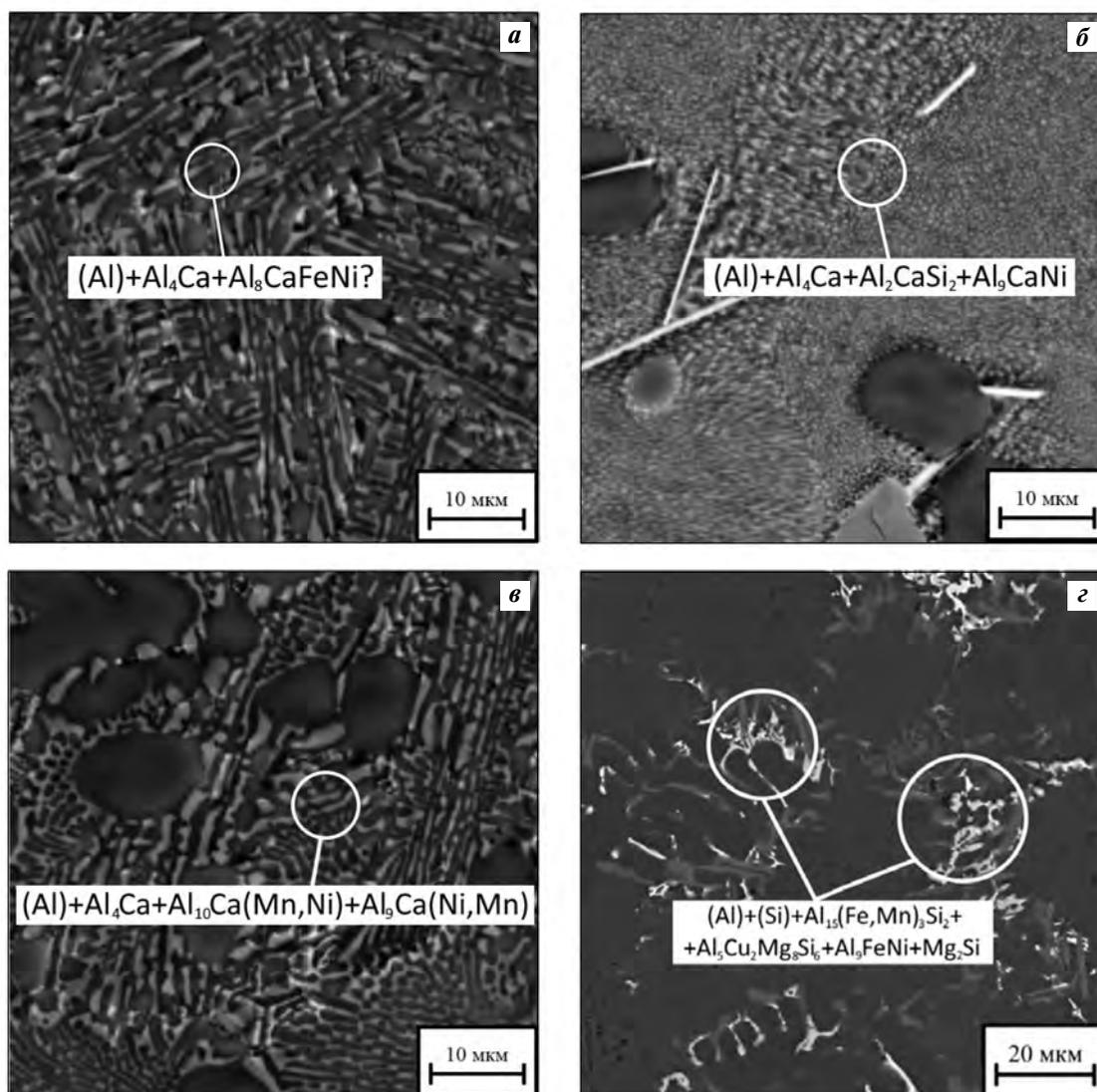


Рис. 4. Микроструктуры (СЭМ) эвтектики в заэвтектических сплавах разных систем легирования (см. табл. 1 и 3) в литом состоянии

a – образец 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – AK18

Fig. 4. Eutectic microstructures (SEM) in hypereutectic alloys of different alloying systems (see table 1 and 3) in as-cast state

a – sample 63-2Fe, *б* – 63-2Si, *в* – 63-2Mn, *г* – FM180

Состав Al—Ca-эвтектик и их идентификация (с учетом ранее полученных данных [10—14]) приведены в табл. 3. Все они содержат 7—8 % кальция (что близко к его эвтектической концентрации в двойной системе Al—Ca [16]) и, соответственно, значительное количество фазы Al_4Ca .

В сплаве с железом, если исходить из того, что 4-компонентная фаза образована на основе соединения Al_9CaNi , можно предположить формирование тройной эвтектики (Al) + Al_4Ca + $Al_9Ca(Fe,Ni)$. В образце 63-2Si наиболее вероятно формирование четверной эвтектики (Al) + Al_4Ca + Al_9CaNi + Al_2CaSi_2 , поскольку кремний практически не растворим в фазе Al_9CaNi , а никель — в Al_2CaSi_2 . В сплаве 63-2Mn также следует ожидать четверной эвтектики, которая с учетом идентификации первичных кристаллов (см. табл. 2) может быть определена как (Al) + Al_4Ca + $Al_{10}Ca(Mn,Ni)_2$ + $Al_9Ca(Ni,Mn)$.

Согласно известным закономерностям [17] тонкое строение алюминиево-кальциевых эвтектик (см. рис. 4, а—в) делает возможным сфероидизацию вхо-

дящих в них фаз в процессе нагрева. Это находит экспериментальное подтверждение: во всех четверных сплавах отжиг при $t = 550$ °C приводит к формированию глобулярных частиц (размером менее 2 мкм) Ca-содержащих фаз. Поскольку в образце 63-2Mn первичные кристаллы имеют компактную морфологию (см. рис. 3, в), то общая структура этого сплава в отожженном состоянии наиболее благоприятна для деформации. Таким образом, совместное введение добавок Mn и Ni в алюминиево-кальциевый сплав представляется наиболее целесообразным, особенно с учетом того, что примерно 1 % Mn входит в состав (Al), способствуя упрочнению.

С целью снижения плотности сплава 63-2Mn концентрация кальция в нем была увеличена до 8 %, а никеля, наоборот, снижена до 1 %, т.е. суммарное содержание легирующих элементов осталось прежним — 11 %. Плотность полученного сплава оптимизированного состава (81-2Mn) составила 2,51 г/см³ против 2,63 г/см³ у силумина АК18.

Структура сплава 81-2Mn приведена на рис. 5, а. Она характеризуется равномерно распределенны-

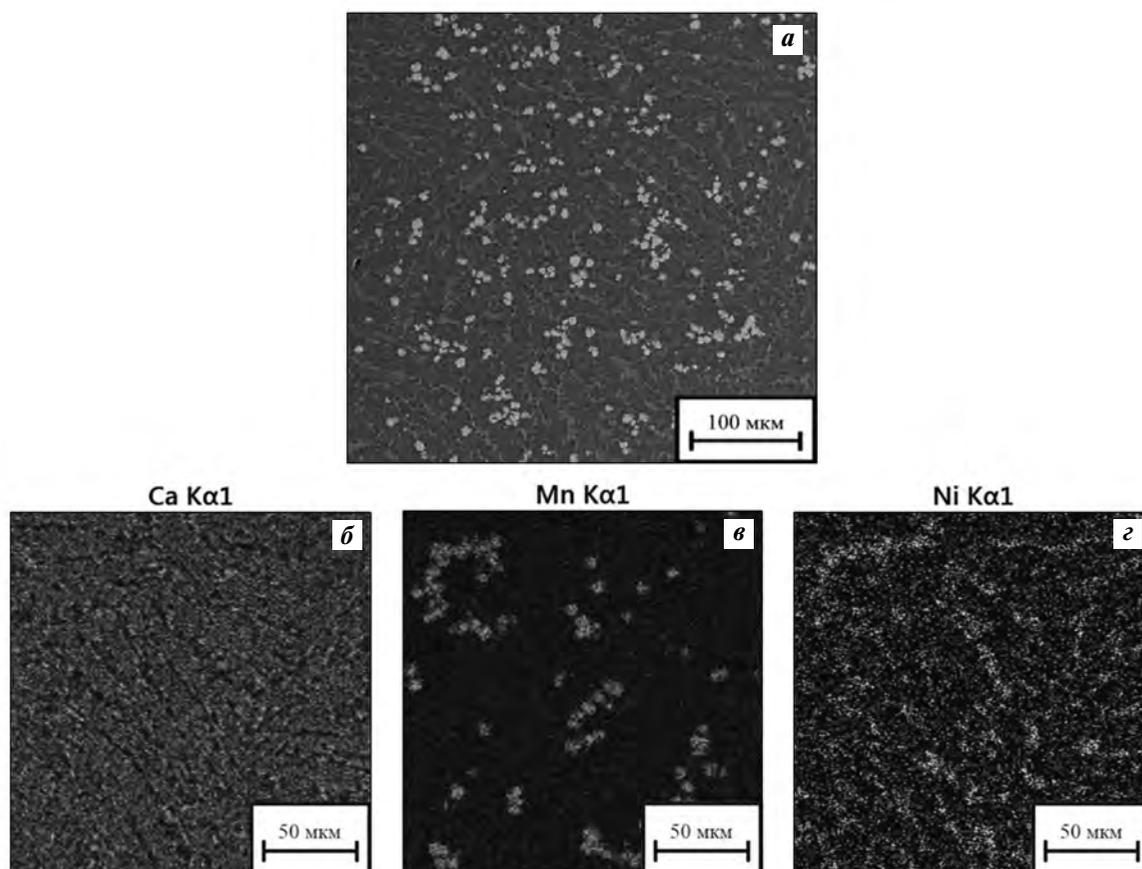


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) (а) и карты распределения Ca (б), Mn (в) и Ni (з) в слитке сплава 81-2Mn

Fig. 5. Microstructure (SEM) (a) and distribution maps of Ca (b), Mn (v) and Ni (z) in an 81-2Mn alloy ingot

ми компактными кристаллами алюминидов на фоне дисперсной эвтектики. При этом кальций распределяется относительно равномерно между этими структурными составляющими (рис. 5, б), а марганец и никель в основном концентрируются в первичных кристаллах (рис. 5, в, г).

Согласно [6], где приведены результаты расчета фазового состава марочных поршневых силуминов в программе Thermo-Calc, общая доля фаз кристаллизационного происхождения в сплаве АК18 составляет около 24 об.% (включая ~19 об.% кремниевой фазы). Для экспериментального сплава оценочный расчет количества фаз проводили согласно методике, описанной в [23], поскольку существующие термодинамические базы данных, в том числе используемая TTAL5, не содержат описания тройных соединений Al_9CaNi и $Al_{10}CaMn_2$. Согласно расчету общая доля вторых фаз в сплаве 81-2Mn составляет около 35 об.%, включая ~30 об.% основной фазы Al_4Ca . Таким образом,

относительное увеличение объемной доли вторых фаз в структуре экспериментального сплава по сравнению с марочным силумином АК18 достигает 46 %.

Известно, что силумин АК18 хотя и является литейным сплавом, но также применяется для получения поршней методом горячей штамповки [6]. Однако в данных условиях эксперимента его пластичность оказалась недостаточной для получения годного горячекатаного листа (рис. 6, а). С другой стороны, сплав 81-2Mn позволил получить качественный лист толщиной 2 мм (рис. 6, б). Данное различие можно связать с особенностями Si- и Ca-содержащих первичных кристаллов. Хрупкость кремниевой фазы привела к образованию многочисленных трещин в процессе прокатки (рис. 7, а). В сплаве 81-2Mn первичные кристаллы фазы $Al_{10}Ca(Mn,Ni)_2$, во-первых, имеют намного меньшие размеры, а, во-вторых, их прочность сопоставима с прочностью эвтектической матрицы,

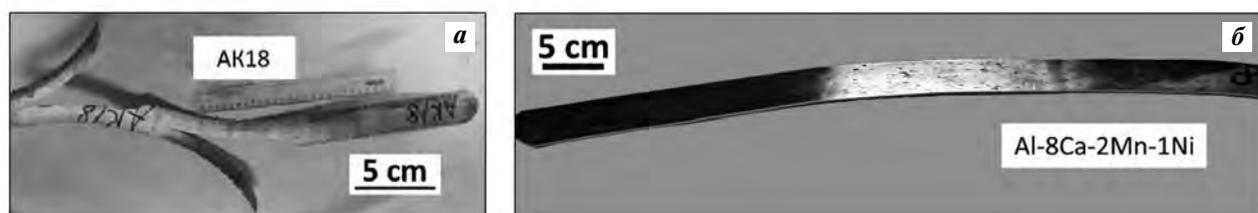


Рис. 6. Внешний вид горячекатаных листов из сплавов АК18 (а) и 81-2Mn (б)

Fig. 6. Habitus of hot-rolled sheets from АК18 (FM180) (a) and 81-2Mn (b) alloys

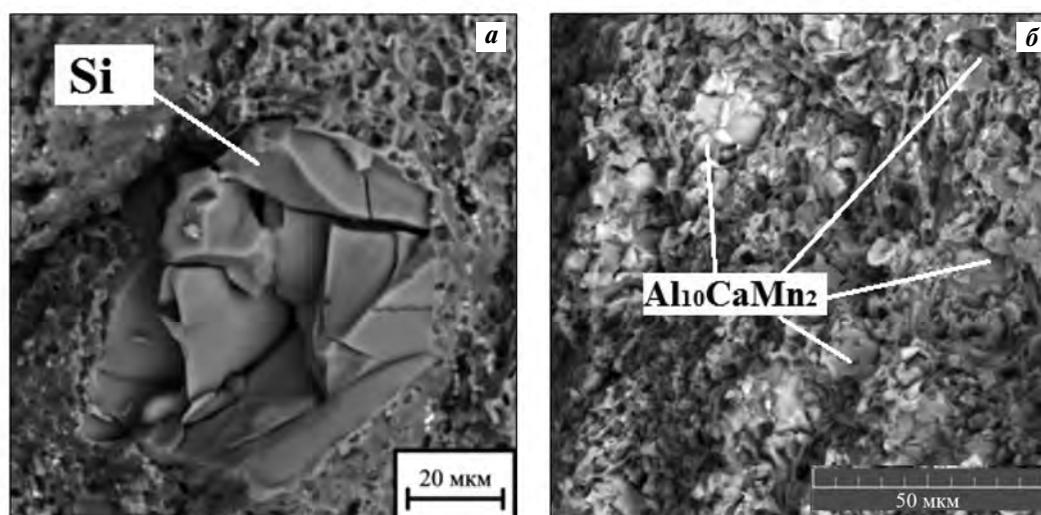


Рис. 7. Микроструктура (СЭМ) изломов горячекатаных сплавов АК18 (а) и 81-2Mn (б)

Fig. 7. Microstructure (SEM) of cross-sectional view of hot-rolled sheets from АК18 (FM180) (a) and 81-2Mn (b) alloys

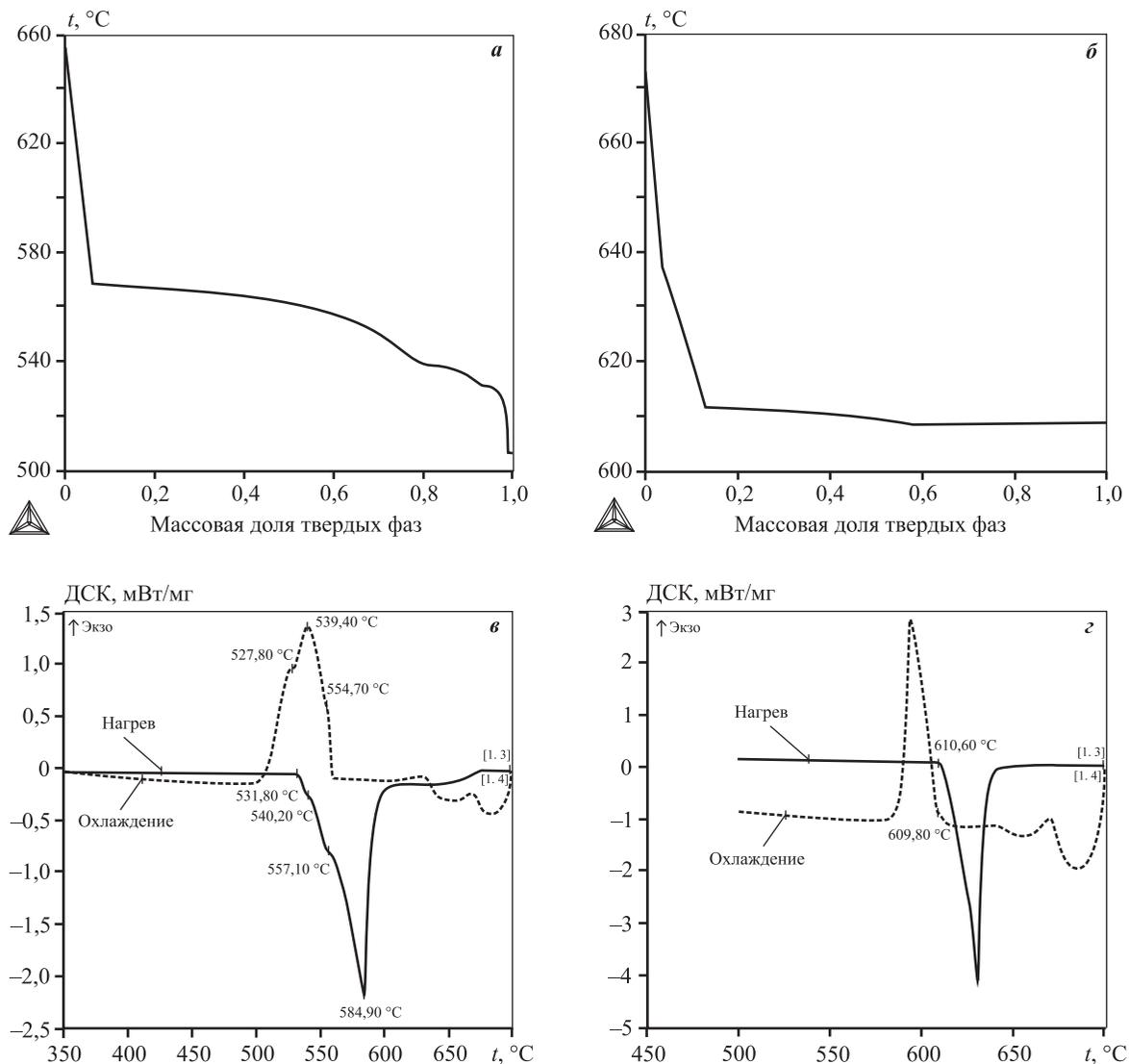


Рис. 8. Расчетные зависимости массовой доли твердых фаз от температуры по модели Шеил–Гулливер (*а, б*) и ДСК-кривые (*в, з*) сплавов АК18 (*а, в*) и 81-2Mn (*б, з*)

Fig. 8. Calculated temperature dependences of mass fraction of solid states according to the Scheil–Goulliver model (*a, b*) and DCS-curves (*v, z*) of AK18 (FM180) (*a, v*) and 81-2Mn (*b, z*) alloys

и поэтому они не являются местами предпочтительного зарождения трещин (рис. 7, б).

Сравнение сплавов 81-2Mn и АК18 показывает, что при близком количестве первичных кристаллов (около 6 об.%) в алюминиево-кальциевом сплаве более благоприятное сочетание параметров кристаллизации. Из расчетных зависимостей массовой доли твердых фаз от температуры по модели Шеил–Гулливер следует, что при близких значениях ликвидуса (660–670 °C) температура солидуса сплава 81-2Mn почти на 100 °C выше, чем у силумина (рис. 8, а, б). Результаты термического ана-

лиза, приведенные на рис. 8, в, з, в целом близки к расчетным данным. Как следует из общих закономерностей [17], узкий интервал кристаллизации Са-содержащего сплава предполагает более высокие литейные свойства, чем у силумина АК18. С другой стороны, повышенная температура солидуса у первого позволяет проводить отжиг слитков при более высокой температуре, что облегчает формирование глобулярных частиц эвтектических фаз.

По совокупности полученных результатов сплав 81-2Mn можно рассматривать как перспек-

тивную основу для разработки новых материалов специального назначения в качестве альтернативы заэвтектическим силуминам.

Выводы

1. С использованием экспериментальных и расчетных методов, включая построение поверхностей ликвидуса, проведен анализ фазового состава и морфологии первичных кристаллов в заэвтектических сплавах Al—6%Ca—3%Ni—2%X, где X — Fe, Si, Mn.

2. Установлено, что добавка марганца приводит к образованию сравнительно небольших ($d_{\text{ср}} \sim 20$ мкм) компактных первичных кристаллов двух 4-компонентных фаз. Предположительно они представляют собой фазы на основе тройных соединений Al₉CaNi и Al₁₀CaMn₂. Добавки железа и кремния приводят к формированию грубых иглообразных кристаллов, которые заведомо неприемлемы с точки зрения механических свойств.

3. Определен состав эвтектик в четверных сплавах. Все Al—Ca-эвтектики характеризуются более тонким строением по сравнению с Al—Si-эвтектикой в силумине АК18 и способны к сфероидизации при нагреве начиная с 500 °С.

4. Сравнение технологичности экспериментального сплава Al—8%Ca—1%Ni—2%Mn и марочного силумина АК18 показало преимущество первого. По совокупности характеристик он может рассматриваться в качестве основы для разработки заэвтектических сплавов нового поколения как альтернативы поршневым силуминам типа АК18. Экспериментальный сплав, микроструктура которого характеризуется компактной морфологией, малыми размерами первичных кристаллов и тонким строением эвтектики, в отличие от заэвтектических силуминов не требует специального модифицирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-19-00746.

Acknowledgments. The research was funded by the Russian Science Foundation grant 20-19-00746.

Литература/References

1. Hatch J.E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984.
2. Polmear I., StJohn D., Nie J.F., Qian M. Physical metallurgy of aluminium alloys. In: *Light alloys* (5th ed.). London: Elsevier, 2017. P. 31—107.
3. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys for aeronautic applications: state of the art and perspectives. *Metals*. 2019. Vol. 9. P. 662. DOI: 10.3390/met9060662.
4. Graf A. Aluminum alloys for lightweight automotive structures. In: *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles* (2nd ed.). London, UK: Elsevier, Woodhead Publishing in Materials, 2021. P. 97—123. DOI: 10.1016/B978-0-12-818712-8.00003-3.
5. Jorstad J., Apelian D. Hypereutectic Al—Si alloys: Practical casting considerations. *Inter. Metalcast*. 2009. No. 3. P. 13—36. DOI: 10.1007/BF03355450.
6. Белов Н.А., Белов В.Д., Савченко С.В., Самошина М.Е., Чернов В.А., Алабин А.Н. Поршневые силумины. М.: ИД «Руда и металлы», 2011.
Belov N.A., Belov V.D., Savchenko S.V., Samoshina M.E., Chernov V.A., Alabin A.N. Piston silumins. Moscow: Ruda i metally, 2011 (In Russ.).
7. Zhang H-h., Duan H-m., Shao G., Xu L. Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—Si alloy modified with Cu—P. *Rare Metal*. 2008. Vol. 27. No. 1. P. 59—63.
8. Zhu Q., Rassili A., Midson S.P., Hu X.G. Thixoforming of hypereutectic AlSi₁₂Cu₂NiMg automotive pistons. *Sol. St. Phen.* 2019. Vol. 285. P. 446—452. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.285.446.
9. Prudnikov A.N. Deformable heatproof transeutectic silumin for pistons. *Steel Trans*. 2009. Vol. 39. No. 456. P. 456—459. DOI: 10.3103/S0967091209060047.
10. Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: От модифицирования до легирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 2. С. 59—76. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.
Naumova E.A. Use of calcium in alloys: From modifying to alloying. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 3. P. 284—298. DOI: 10.3103/S1067821218030100.
11. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: ИД «Руда и металлы», 2016.
Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K. Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ruda i metally, 2016 (In Russ.).
12. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T. K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70(11). P. 2710—2715. DOI: 10.1007/s11837-018-2948-3.
13. Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Дорошенко В.В. Фазовый состав и упрочнение литейных сплавов системы Al—Ca—Ni—Sc, содержащих 0,3 % Sc. *MuTOM*. 2017. No. 2. С. 12—17.

- Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Doroshenko V.V.* Phase composition and hardening of castable Al—Ca—Ni—Sc alloys containing 0.3 % Sc. *Metal. Sci. Heat Treat.* 2017. Vol. 59. P. 76—81. DOI: 10.1007/s11041-017-0106-0.
14. *Naumova E.A., Akopyan T.K., Letyagin N.V., Vasina M.A.* Investigation of the structure and properties of eutectic alloys of the Al—Ca—Ni system containing REM. *Non-ferrous Metals.* 2018. No. 2. P. 24—29. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.05.
15. *Petzow G., Effenberg G.* Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Berlin, Weinheim: Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
16. *Mondolfo L.F.* Aluminium alloys: Structure and properties. London: Butterworths, 1976. P. 806—841.
17. *Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A.* Casting aluminum alloys: Their physical and mechanical metallurgy (2-nd ed.). London, UK: Elsevier, 2018. DOI: 10.1016/C2015-0-02446-7.
18. *Наумова Е.А., Петров М.А., Степанов Б.А., Васильева Е.С.* Штамповка с кручением заготовки из Al—Ca-сплава с высоким содержанием интерметаллида Al₄Ca. *Цветные металлы.* 2019. No. 1. С. 66—71. DOI: 10.17580/tsm.2019.01.10.
- Naumova E. A., Petrov M. A., Stepanov B. A., Vasilieva E. S.* Stamping with torsion of the Al — Ca alloy workpiece with high concentration of Al₄Ca. *Tsvetnye metally.* 2019. No. 1. P. 66—71 (In Russ.).
19. *Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Magurina M.Yu., Sundeev R.V., Veligzhanind A.A.* Structure and mechanical properties of Al—Ca alloys processed by severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. A767. Art. 138410. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138410.
20. *Rogachev S.O., Naumova E.A., Sundeev R.V., Tabachkova N.Yu.* Structural and phase transformations in a new eutectic Al—Ca—Mn—Fe—Zr—Sc alloy induced by high pressure torsion. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 243. P. 161—164. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.02.043.
21. Thermo-Calc Software TTAL5 Al-Alloys. URL: www.thermocalc.com (accessed: 17.02.2019).
22. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metal. Sci. Heat Treat.* 2000. Vol. 42. P. 309—313. DOI: 10.1007/BF02471306.
23. *Белов Н.А.* Диаграммы состояния тройных и четверных систем: Уч. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2007.
- Belov N.A.* State diagrams of ternary and quaternary systems. Moscow: MISIS, 2007 (In Russ.).

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНФИЛЬТРАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРМЕТОВ ОБЗОР

© 2021 г. А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 09.03.21 г., доработана 12.08.21 г., подписана в печать 16.08.21 г.

Аннотация: Керметы – это керамико-металлические композиционные материалы (композиты) с относительно большим содержанием керамических фаз – от 15 до 85 об.%. Если в XX веке керметы рассматривались в основном как композиты из высокотемпературных карбидных, оксидных, нитридных, боридных и силицидных керамических фаз с металлическими фазами группы железа, то в XXI веке представление о них значительно расширилось за счет появления композитов из керамических и металлических фаз с меньшими температурами плавления, в том числе сульфидов и МАХ-фаз, а также легких и легкоплавких металлов (Al, Mg, Cu, Ag, Pb, Sn). В связи с этим керметы стали рассматриваться не только как инструментальные, жаропрочные и износостойкие тяжелые конструкционные материалы, но и как легкие прочные конструкционные материалы для производства транспортных средств и функциональные материалы различного назначения. Однако достаточно часто керметам присущи такие недостатки, как склонность к хрупкому разрушению, сложность достижения однородности и воспроизводимости структуры, а также обнаружения дефектов, а кроме того, высокая стоимость производства таких материалов. Это обуславливает необходимость их дальнейшего развития, проведения исследований по совершенствованию состава, структуры и свойств керметов, поиску новых областей применения, разработке новых методов получения и снижению стоимости их производства. Обсуждены различные способы получения керметов: твердофазные, жидкофазные, газофазные и *in situ* методы. Более подробно рассмотрены технологии инфильтрации расплавами металлов, влияние смачивания, условия реализации самопроизвольной инфильтрации. Также подробно описаны результаты применения метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в том числе предложенного авторами настоящего обзора нового метода получения керметов на основе использования процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла.

Ключевые слова: керамико-металлический композит, керамические фазы, металлические фазы, структура, свойства, методы получения, расплав металла, смачивание, инфильтрация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Умеров Э.Р. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 52–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.

Using infiltration and self-propagating high-temperature synthesis processes for manufacturing cermets. Review

A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 09.03.2021, revised 12.08.2021, accepted for publication 16.08.2021

Abstract: Cermets are ceramic-metal composite materials (composites) with a relatively high content of ceramic phases from 15 to 85 % by volume. In the 20th century cermets were considered mainly as composites of high-temperature carbide, oxide, nitride, boride and silicide ceramic phases with metallic phases of the iron group, but in the 21st century the concept of cermets has significantly expanded due to the appearance of composites made of ceramic and metal phases with lower melting points including sulfides and MAX phases, as well as light

and low-melting metals (Al, Mg, Cu, Ag, Pb, Sn). Therefore, cermets began to be considered not only as tool, heat-resistant and wear-resistant heavy structural materials, but also as light, strong structural materials for the production of vehicles, and as functional materials for various purposes. However, quite often cermets are characterized by such disadvantages as a tendency to brittle destruction, the difficulty in achieving structural uniformity and reproducibility, as well as fault detection, and the high cost of cermet manufacturing. It determines the need in their further development, research to improve the composition, structure and properties of cermets, searching for new applications, developing new manufacturing methods and reducing the cost of their production. Various cermet manufacturing methods are discussed such as solid-phase, liquid-phase, gas-phase, and *in-situ* methods. The methods of infiltration with molten metals, the effect of wetting, and the conditions for spontaneous infiltration are considered in more detail. The results of using the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are also described in detail including a new cermet manufacturing method proposed by the authors of this review based on the use of the SHS of a porous ceramic skeleton followed by spontaneous infiltration with molten metal.

Keywords: ceramic-metal composite, ceramic phases, metal phases, structure, properties, manufacturing methods, molten metal, wetting, infiltration, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).

E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU.

E-mail: evgelat@yandex.ru.

Umerov E.R. – Postgraduate, Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU.

E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

For citation: Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Using infiltration and self-propagating high-temperature synthesis processes for manufacturing cermets. Review. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 52–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.

Введение

Согласно определению Американского общества по испытанию материалов (ASTM) керметы (cermets) — это керамико-металлические композиционные материалы с содержанием керамических фаз от 15 до 85 об.% и относительно малой растворимостью между керамическими и металлическими фазами при температуре приготовления [1, 2]. Встречаются также определения керметов как керамико-металлических композитов с содержанием металлических фаз менее 20 об.%, т.е. подчеркивается повышенное относительное содержание в них керамических фаз [3, 4].

Керметы занимают промежуточное положение между металломатричными и керамико-матричными композитами, в которых керамические фазы добавляются в качестве упрочнителя в металлическую или керамическую матрицу соответственно [5]. В случае же керметов металлические фазы вводятся для уменьшения влияния хрупкости керамических фаз, т.е. обеспечения пластичности и прочности за счет улучшения вязкости (трещиностойкости) композитов при сохранении их «керамических» свойств (твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стойкости), которые и определяют ценность керметов и области их применения.

В дальнейшем будем говорить, что кермет представляет собой гетерогенную композицию кера-

мической фазы и металлической фазы (в единственном числе), имея в виду, что каждая из них может состоять из нескольких соответствующих (керамических и металлических) фаз. К керамическим фазам относятся неорганические, неметаллические тугоплавкие соединения (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды и др.). Сначала были созданы и исследованы керметы только с карбидными и оксидными керамическими фазами [1], затем к ним добавились композиты с нитридными и боридными фазами [2], а в настоящее время керметы включают и другие керамические фазы, в том числе и силициды, и такие новые керамические фазы, как МАХ-фазы [4–6].

Большинство авторов считают, что история керметов начинается с 1922 г., когда в Германии были разработаны первые представители класса керметов — твердые сплавы (hardmetals) системы карбид вольфрама—кобальт (cemented carbides) [2, 5–8]. Твердые сплавы системы WC—Co с содержанием кобальта от 3 до 30 %¹ произвели революцию в инструментальных материалах благодаря уникальному сочетанию твердости и определенной пластичности карбида вольфрама и его идеальной

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

смачиваемости кобальтом, что привело к уникальному сочетанию свойств этих твердых сплавов (твердости, прочности, износостойкости, трещиностойкости и др.) и широкому их применению в различных областях в качестве как инструментальных, так и износостойких конструкционных материалов.

Во время Второй мировой войны и в послевоенные годы появилась необходимость в более легких и высокотемпературных материалах для применения в реактивных двигателях и ракетах. Соответствующие исследования привели к получению керметов на основе карбида титана (до 90 %) с никелевой и никель-молибденовой связкой, а также на основе оксида алюминия и хрома, например $70\%Al_2O_3-30\%Cr$ и $28\%Al_2O_3-72\%Cr$ [1, 2]. Эти материалы обладали жаропрочностью и жаростойкостью до 1000–1200 °С, однако хрупкость, высокая стоимость и изменение свойств керметов от одной партии к другой при изготовлении, а также отсутствие надежных методов контроля дефектов привели к тому, что они не стали широко использоваться в реактивных двигателях [1, 2, 9, 10]. Намного большее применение они нашли в машиностроении в качестве инструментальных и износостойких материалов и в металлургии для производства высокоогнеупорных изделий [1, 2, 8, 9, 11].

Следует отметить, что именно в ходе разработок высокотемпературных композиционных керамико-металлических материалов на основе карбида титана и оксидов после Второй мировой войны и появился термин «керметы», поэтому некоторые авторы не включают существовавшие до этого твердые сплавы системы WC—Co в класс керметов, а используют такие выражения, как «твердые сплавы и керметы» («hardmetals and cermets») [1, 2, 5–7].

В послевоенные годы класс керметов стал расширяться. Как уже отмечалось, в нем появились материалы на основе нитридов, боридов и силицидов [2, 12]. Если в XX веке керметы рассматривались в основном как высокотемпературные, высокотвердые и коррозионно-стойкие конструкционные композиционные материалы из описанных выше керамических и металлических фаз с высокими температурами плавления, то в XXI веке представление о них значительно расширилось за счет появления композитов из керамических и металлических фаз с меньшими температурами плавления, в том числе сульфидов и МАХ-фаз, и

легкоплавких металлов (Cu, Ag, Al, Mg, Pb, Sn), благодаря которым керметы стали рассматриваться не только как конструкционные, но и как функциональные материалы различного назначения [13–27].

Отметим возрастающий в последнее время интерес к созданию керметов на основе МАХ-фаз и металлов — так называемых МАХМЕТов (МАХМЕТs) [15, 16]. В таких композитах в качестве новой керамической составляющей используются МАХ-фазы, представляющие собой тройные карбидные и нитридные соединения (ternary carbides and nitrides), наиболее популярными из которых являются Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_4AlN_3 и Ti_2AlN [17]. Наноламинатная структура МАХ-фаз делает их исключительно устойчивыми к повреждениям при механических и тепловых ударах. Керметы на основе Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с металлической связкой из Al или Mg обладают высокими значениями предела текучести, ударной прочности и диссипации механической энергии [19, 20]. Они рассматриваются для применения в качестве защиты космических аппаратов от высокоскоростных ударов микрометеоритов и орбитального мусора, как намного более эффективные, чем алюминий и другие металлы. Кермет состава Ti_3SiC_2-Cu привлекает внимание исследователей как перспективный электротехнический материал с малым коэффициентом трения, хорошей электро- и теплопроводностью, а также высокой электроэрозионной стойкостью, что важно для применения в скользящих электроконтактах и электродах для электроэрозионной обработки материалов [21–23]. Традиционно применяемый композит медь—графит уже не может удовлетворять возросшим требованиям по плотности тока и скорости скольжения к материалу токоъемника с контактного провода современных скоростных электрифицированных железных дорог. Хорошие триботехнические характеристики были получены у керметов с легкоплавкими металлами (Ti_3SiC_2-Pb , Ti_3SiC_2-Sn и $Ti_3SiC_2-Sn-Ag-Cu$), которые могут рассматриваться в качестве замены известных антифрикционных сплавов на основе олова, свинца и меди, работоспособных при невысоких температурах и несущих нагрузки [15, 24–28].

Таким образом, в настоящее время керметы представляют собой обширный класс керамико-металлических композиционных конструкционных и функциональных материалов, которые во многих случаях обладают уникальными свойствами

ми и получили широкое распространение как в виде объемных материалов, так и покрытий. Однако достаточно часто керметам присущи такие недостатки, как склонность к хрупкому разрушению, сложности достижения однородности и воспроизводимости структуры, а также обнаружения дефектов и, кроме того, высокая стоимость производства керметов. Учитывая большой спрос на эти передовые материалы, необходимо и дальше их развивать, проводить исследования по совершенствованию состава, структуры и свойств керметов, поиску новых областей применения, разработке новых методов получения и снижению стоимости их производства [7].

Цель настоящего обзора заключается в анализе возникновения и исторического развития керметов, характеристике их современного состояния, рассмотрении различных методов получения, главным образом на основе применения процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Методы получения керметов

Существующие на сегодняшний день технологические методы изготовления керметов можно разделить, в зависимости от агрегатного состояния и места образования керамической и металлической фаз, на четыре группы: твердофазные, жидкофазные, газофазные и *in situ* методы [29–35]. В первых трех группах керамическая и металлическая фазы готовятся предварительно вне кермета (*ex situ*) и затем в нем соединяются, а в методах *in situ* керамическая фаза образуется непосредственно внутри кермета во время его изготовления.

К твердофазным методам относят в первую очередь технологии порошковой металлургии, основанные на смешивании, прессовании и спекании исходных керамических и металлических порошков. Для получения керметов с однородной особомелкозернистой и наноразмерной структурой используются исходные наноразмерные порошки и такие современные способы спекания, как горячее изостатическое прессование (*hot isostatic pressing* — HIP), искровое плазменное спекание (*spark plasma sintering* — SPS), микроволновое спекание с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения (*superhigh frequency radiation* — SFR) [8, 36–38].

Методы порошковой металлургии позволяют получать керметы хорошего качества с большим

содержанием керамической фазы (которая к тому же может плохо смачиваться расплавом металла), избежать образования нежелательных хрупких фаз при реагировании наполнителя с расплавом и добиться равномерного распределения фаз. Но этим технологиям присущ такой важный недостаток, как высокая стоимость порошковых керметов, что обусловлено высокой ценой исходных материалов — порошков, длительностью и энергоемкостью их смешивания, дорогим оборудованием для прессования и спекания, простыми формами заготовок из керметов, которые необходимо дополнительно обрабатывать, чтобы получить деталь нужных форм и размеров.

В последние годы значительное внимание уделяется такому твердофазному методу получения керметов, как механическое легирование в высокоэнергетических размольных агрегатах: планетарно-центробежных шаровых мельницах, SPEX встряхивающих и фрикционных (коллоидных) мельницах [35, 39]. В керметах, изготовленных методом механического легирования, объемная доля керамических наночастиц может быть очень большой — до 50 %, при равномерном их распределении и высокой пластичности материала. К недостаткам этой технологии следует отнести длительность и энергозатратность процесса, загрязненность керметов материалом размольных тел, относительно небольшую производительность из-за малой степени заполнения размольной камеры мельниц порошковым материалом.

К жидкофазным способам получения керметов относят методы механического замешивания дисперсной керамической фазы в расплав металла, а также пропитку (инфильтрацию) связанной керамической фазы в виде пористого керамического каркаса расплавом металлической фазы [29–35]. Жидкофазные методы экономически более эффективны для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей сложной формы. Однако технология механического замешивания в расплав имеет свое ограничение — объемная доля керамической фазы в виде керамических частиц не может быть выше 20 % из-за потери расплавом текучести [32, 33]. Такие композиты с относительно небольшим объемным содержанием керамической фазы (до 20 %) относятся в большей степени не к керметам, а к литым металломатричным композитам, упрочненным

дисперсной керамической фазой. Следовательно, главным жидкофазным методом получения керметов с большим содержанием керамической фазы (15—85 об.%) необходимо признать инфильтрацию, которая более подробно будет рассмотрена отдельно.

К газофазным методам производства керметов относят технологии распыления и парофазного осаждения [31, 32, 35]. При распылении газом расплава металла и нанесении на подложку или в форму керамический порошок может вводиться в газовую струю с каплями жидкого металла или синтезироваться при взаимодействии реакционного газа с жидким металлом. Высокая скорость затвердевания приводит к малому размеру зерна в кермете, прочной адгезии фаз, короткому времени контакта фаз без образования хрупких соединений. Однако использование методов распыления приводит к высокой остаточной пористости и неомогенности керметов, в связи с чем их приходится подвергать горячей штамповке. Кроме того, они достаточно дороги и характеризуются значительными отходами порошков, которые надо собирать и перерабатывать.

Парофазные процессы применяются для осаждения покрытий TiB_2 , TiC , SiC , B_4C и TiN из физически (physical vapor deposition — PVD) или химически (chemical vapor deposition — CVD) образованного пара на углеродные волокна и ограничены производством волокнистых композитов с содержанием волокна до 80 об.% [35]. Также существует метод парофазной химической инфильтрации (chemical vapor infiltration — CVI), включающий в себя инфильтрацию пара легколетучего соединения металла в пористый керамический каркас с прохождением химической реакции на поверхности пор и образованием металлической фазы. Но этот процесс очень медленный, и требуются сотни часов для полного зарастания пор металлом [31, 35].

In situ методы получения керметов можно разделить на две группы:

— направленная кристаллизация металлических сплавов эвтектического или близкого к нему состава с образованием армирующей керамической фазы в виде ориентированных волокнистых или пластинчатых кристаллов;

— химическая реакция между исходными твердой, жидкой или газовой фазами с формированием армирующей керамической фазы различного вида [35].

Структура таких керметов формируется естественным путем, а не в результате искусственного введения армирующих компонентов в металлическую фазу, поэтому нет проблемы их химической совместимости и термодинамической стабильности. Металлическая и керамическая фазы кермета не реагируют друг с другом, не растворяются или мало растворяются друг в друге. Здесь возникают более плотный контакт и хорошая связь (адгезия) между фазами кермета, так как они не вносятся извне с поверхностями, обычно загрязненными оксидами и адсорбированными газами и влагой, а образуются непосредственно в объеме материала.

Достоинством эвтектических керметов является технологичность их изготовления: изделие формируется за одну операцию. К недостаткам относятся ограниченное число сплавов с эвтектическим образованием керамической фазы, малое количество эвтектических керметов с высоким содержанием керамической фазы, низкая скорость ее роста, а также повышенные требования к чистоте исходных материалов и точности соблюдения режима кристаллизации, что усложняет технологию и снижает производительность получения изделий.

Значительные возможности для получения *in situ* керметов с большим содержанием керамической фазы за счет химических реакций представляют технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанного на проведении быстропротекающей сильно экзотермической реакции между порошковыми реагентами в форме горения (combustion synthesis) с образованием тугоплавких керамических соединений (боридов, карбидов, нитридов, оксидов и др.) [35, 40—42]. Эти методы более подробно будут рассмотрены отдельно.

Методы инфильтрации для получения керметов

Технология инфильтрации (пропитки) пористого керамического каркаса металлическим расплавом позволяет получать керметы с взаимопроницающими каркасами керамической и металлической фаз и является одним из наиболее распространенных методов в производстве изделий из керметов [29—35]. К его достоинствам относят сложные формы изготавливаемых изделий с малой остаточной пористостью и низкой стоимостью по сравнению с технологиями порошковой

металлургии. Инфильтрация расплава металла в керамический каркас может быть свободной, самопроизвольной или вынужденной, под действием внешних (механического давления, вакуума), центробежных или электромагнитных сил.

Условием самопроизвольной инфильтрации является уменьшение свободной энергии системы фаз. Так как при инфильтрации граница раздела твердой и газовой фаз заменяется границей раздела твердой и жидкой фаз, то условием самопроизвольной инфильтрации будет неравенство

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тж} > 0 \quad (1)$$

или, с учетом уравнения Дюпре,

$$\sigma_{жг} \cos \theta > 0, \quad (2)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$ — поверхностные силы (поверхностные энергии) на поверхностях раздела между твердой фазой и газом, твердой и жидкой фазами, а также жидкой фазой и газом соответственно, θ — краевой угол смачивания [30].

Отсюда видно, что самопроизвольная пропитка керамического каркаса возможна только тогда, когда расплав металла смачивает керамику, т.е. при $\theta < 90^\circ$. Чем меньше угол смачивания, тем легче проходит инфильтрация. Обычно лучшие результаты по структуре и свойствам керметов получаются при полном смачивании, когда равновесный краевой угол $\theta \rightarrow 0$. Однако добиться полного смачивания не всегда просто, так как величина θ зависит не только от природы контактирующих материалов, но и от температуры, газовой атмосферы, состояния контактной поверхности и, в первую очередь, наличия оксидных пленок и загрязненности ее другими примесями. При увеличении температуры равновесный краевой угол чаще всего снижается. Из-за большой реакционной способности многих материалов при высоких температурах самопроизвольную пропитку обычно ведут в инертной атмосфере или вакууме.

Самопроизвольная пропитка проходит под действием капиллярного давления, которое возникает из-за искривления поверхности жидкой фазы [30]:

$$p_k = 2\sigma_{жг}/r, \quad (3)$$

где r — радиус кривизны поверхности. Для выпуклых поверхностей оно положительно, для вогнутых — отрицательно, а для плоских — равно нулю. Это давление вызывает подъем смачивающей жид-

кой фазы и опускание несмачивающей фазы в вертикальном цилиндрическом капилляре радиусом r на высоту h по формуле Жюрена [30]:

$$h = 2\sigma_{жг} \cos \theta / (rg\rho_{ж}), \quad (4)$$

где g — ускорение свободного падения, $\rho_{ж}$ — плотность жидкой фазы.

Глубину пропитки пористого тела (h_w) жидкой фазой под действием капиллярного давления можно оценить по кинетическому уравнению Уошберна для движения вязкой жидкости в капилляре круглого сечения [43]:

$$h_w = (2/\pi)[\sigma_{жг} r \tau \cos \theta / (2\eta)]^{1/2}, \quad (5)$$

где τ — время пропитки, η — коэффициент динамической вязкости жидкой фазы, r — эффективный радиус пор пористого тела как системы каналов круглого сечения.

Интересно отметить, что инфильтрация может быть самопроизвольной при отсутствии смачивания пористого тела жидкой фазой, т.е. при $90^\circ < \theta < 180^\circ$, за счет термоосмоса [44], который представляет собой течение жидкости через капилляры или пористые перегородки под действием градиента температуры. Это явление было привлечено для объяснения полной пропитки керамических частиц расплавом алюминия в патенте [45].

При температуре расплава ($t_{ж}$) немного больше температуры плавления Al ($t_{пл} = 660^\circ\text{C}$) жидкий алюминий не смачивает керамические частицы с той же температурой и не пропитывает полностью их засыпку в литейной форме, чтобы получить качественную лигатуру на основе алюминия с содержанием 40—80 % тугоплавких частиц. Значительная часть керамических частиц, не пропитанных алюминием, не усваивается матрицей, всплывает на поверхность и попадает в шлак.

В патенте [45] было предложено нагревать керамические частицы и алюминий до разных температур. Алюминий нагревают до величины $t_{ж}$, которая на 5—10 °C выше его температуры плавления, а керамические частицы, находящиеся в литейной форме, — до пороговой температуры t_r , которая значительно превышает $t_{ж}$ алюминия и позволяет реализовать явление термоосмоса. Это обеспечило полную пропитку частиц и предотвратило всплытие непропитанных частиц в шлак. Пороговую температуру тугоплавких частиц для реализации явления термоосмоса было предложено рассчитывать по формуле [45]

$$t_T = 16450/[13,87 - \lg(S_{уд}\sigma)], \quad (6)$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{м}^3$; σ — поверхностное натяжение жидкого алюминия, $\text{Дж}/\text{м}^2$.

В ходе расчетов получено, например, значение $t_T = 1572$ °С для пропитки расплавом алюминия частиц SiC с $S_{уд} = 3000$ $\text{м}^2/\text{м}^3$ и значение $t_T = 1738$ °С для пропитки более мелких частиц Al_2O_3 с $S_{уд} = 30000$ $\text{м}^2/\text{м}^3$ [45]. (При температуре расплава алюминия немного выше температуры плавления эти керамические частицы являются несмачиваемыми, так как величины равновесных краевых углов составляют $\theta = 110^\circ\text{--}135^\circ$ для SiC и $101^\circ\text{--}167^\circ$ для Al_2O_3 , по данным разных авторов, для температуры $t_{ж} = 700$ °С в вакууме [46, 47]. В окислительной воздушной атмосфере значения θ будут еще больше.)

Первые патенты на применение метода самопроизвольной инфильтрации были получены в 1920-х годах для изготовления твердых сплавов WC—Co [48]. На прессовку из карбида вольфрама сверху накладывался чистый кобальт и нагревался до температуры 1720 К, 10-минутная выдержка при которой приводила к его расплавлению и полной пропитке каркаса WC за счет полного смачивания $\theta \rightarrow 0$ при этой температуре. Однако структура твердого сплава WC—Co получалась неоднородной, при высокотемпературной выдержке первоначальные карбидные мостики каркаса растворялись, и происходила усадка материала. В итоге для массового производства твердых сплавов WC—Co была использована другая технология — порошковая металлургия с прессованием и спеканием смесей порошков WC и Co. В 1930—1940-х годах метод самопроизвольной инфильтрации применялся для изготовления деталей из псевдосплавов: электроконтактных (W—Mo) и конструкционных (Fe—Cu), и только в 1950-х годах он стал широко востребован в производстве инструментов и других изделий из керметов на основе TiC [1].

Изделия из безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана могут быть получены не только по технологии прессования и спекания, но и путем инфильтрации пористого каркаса из TiC расплавом Ni—Mo с почти нулевым краевым углом смачивания ($\theta \rightarrow 0$) при температуре инфильтрации [9]. Прессование пористых брикетов из карбида титана обычно проводится при сравнительно невысоких давлениях 50—60 МПа с последующим

спеканием в вакууме при температуре 1400 °С. Пористость спеченных каркасов TiC не превышает 30—35 %. Для повышения их прочности используется не чистый TiC, а его смесь с 6 % Ni. Спеченный каркас пропитывается расплавом Ni—Mo в вакууме при температуре 1400—1500 °С. Однако этот способ не нашел широкого применения из-за трудоемкости и сложности получения образцов с контролируемой пористостью [9].

Для получения жаропрочных керметов каркас TiC пропитывают Co-сплавами (для кобальта $\theta = 5^\circ$ при $t = 1500$ °С в вакууме) [30]. Длительная прочность при высоких температурах (1255—1366 К) этих керметов в 1,2—2,0 раза больше, чем типичных никелевых суперсплавов, из которых изготавливают лопатки газовых турбин, при достаточно высокой пластичности (5—10 %). Однако применение этих жаропрочных материалов для изготовления лопаток турбин сдерживается их низкой ударной вязкостью (единицы $\text{Дж}/\text{см}^2$ по сравнению с десятками $\text{Дж}/\text{см}^2$ у никелевых суперсплавов) [30].

В перечисленных керметах, получаемых методом самопроизвольной инфильтрации, в качестве металлической фазы используются главным образом металлы группы железа (Co, Ni и Fe), которые хорошо смачивают карбидные керамические фазы и имеют высокие температуры плавления 1492, 1455 и 1536 °С соответственно, что наряду с керамическими фазами обеспечивает высокие твердость и жаропрочность керметов и их востребованность в качестве инструментальных, жаропрочных и износостойких материалов. Однако металлы группы железа тяжелы, их плотность составляет 8800 (Co), 8900 (Ni) и 7870 (Fe) $\text{кг}/\text{м}^3$, железо склонно к коррозии, никель — дорогой, кобальт — очень дорогой, а высокие температуры их плавления требуют использования для инфильтрации дорогого высокотемпературного оборудования с вакуумной, инертной или восстановительной газовой средой.

Развитие массового производства автомобильного и авиационного транспорта, все более жесткие ограничения на токсичность выбросов выхлопных газов двигателей на рубеже XXI века привели к необходимости широкого применения легких и сравнительно недорогих металлических материалов в этой отрасли. Наиболее подходящими кандидатами здесь были алюминий с плотностью 2700 $\text{кг}/\text{м}^3$ и температурой плавления 660 °С, а также магний (1740 $\text{кг}/\text{м}^3$ и 649 °С). Эти металлы и сплавы на их основе не только легкие, но и корро-

зионно-стойкие, обладающие хорошей технологичностью при разных видах обработки. Однако в чистом виде или в составе сплавов они не имеют необходимой прочности для применения в условиях повышенных температур и нагрузок, в связи с чем пришлось разрабатывать металлокерамические композиты на их основе, которые при содержании керамической фазы 15–85 об.% относятся уже к керметам.

Эти новые легкие металлокерамические композиты интенсивно разрабатывались и внедрялись в производство, и в XXI веке наиболее распространенными среди них стали композиты на алюминиевой матрице, из которых, например, все больше изготавливается деталей двигателей и тормозных систем автомобилей [49, 50]. Так, в монографиях XXI века по металлокерамическим композитам [32, 34, 35] описаны в основном легкие керметы с алюминиевой металлической фазой, а также в меньшей степени, но со все более возрастающим интересом, с магниевой фазой, в то время как в монографиях XX века [1, 2, 30] рассматривались в основном керметы с тяжелыми металлическими фазами из группы железа.

В большинстве случаев в керметах с алюминиевой металлической фазой используются такие керамические фазы, как Al_2O_3 и SiC. Как уже отмечалось, они не смачиваются жидким алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах, незначительно превышающих $t_{пл}$ алюминия [46, 47]. Поэтому для производства керметов систем Al_2O_3-Al и SiC—Al методом инфильтрации применяются главным образом процессы вынужденной инфильтрации под действием внешнего механического давления, вакуума, центробежных или электромагнитных сил [32, 34, 35].

Но также существует способ самопроизвольной инфильтрации алюминия в керамический каркас, который называется «Primex process» и основан на использовании реакционной инфильтрации [32, 35]. Для его реализации алюминий легируется магнием, а инфильтрация проводится в атмосфере азота. При нагреве до температур 750–900 °С магний вступает в химические реакции с оксидами алюминия и кремния, разрушая их и способствуя непосредственному контакту чистого алюминия с чистой керамической фазой (для контакта чистых фаз Al/SiC величина $\theta = 60^\circ$ при $t = 900^\circ C$) [51].

При температуре 850 °С и выше магний реагирует также с азотом, образуя нитрид магния (Mg_3N_2), который восстанавливается алюминием,

образуя, в свою очередь, мелкодисперсный нитрид алюминия (AlN), а он тоже способствует смачиванию [52]. В итоге становится возможной самопроизвольная инфильтрация керамического каркаса расплавом алюминия без приложения внешнего давления или вакуума при содержании керамической фазы до 70 об.% [34]. В случае каркаса SiC расплав алюминия должен в достаточной степени содержать кремний, чтобы подавить на поверхности контакта фаз SiC и Al образование хрупкого слоя карбида Al_4C_3 , склонного к гидролизу, что ухудшает механические свойства кермета.

Существуют несколько способов изготовления керамических каркасов Al_2O_3 и SiC для последующей инфильтрации. Для каркасов со сравнительно небольшой пористостью (до 50 %), т.е. с повышенным содержанием керамической фазы в кермете, используется самый простой способ сухого или мокрого прессования соответствующего керамического порошка с добавками неорганических связующих (для увеличения прочности спеченного каркаса) и газифицирующихся порообразователей. Затем сухая прессовка спекается при температурах от 800 до 1300 °С [32].

Для каркасов со сравнительно высокой пористостью (до 70 %) в воде замешивается керамический порошок, или дисперсное керамическое волокно, или их смесь с добавками неорганического (SiO_2) и органического (крахмал) связующих. Потом эта суспензия освобождается от воды отжимом на прессе или в вакууме с формированием сырой заготовки нужной формы, которая сушится при $t = 110^\circ C$ и спекается при 900–1200 °С. Для получения еще большей пористости каркаса (до 75 %) освобождение от воды может производиться путем замораживания суспензии порошков в воде до $-10^\circ C$ и последующего вымораживания воды при этой температуре и давлении воздуха менее 6 мбар. Затем обезвоженная пористая заготовка спекается при температурах от 800 до 1300 °С [32].

В XXI веке все большее применение для инфильтрации получают высокопористые керамические каркасы в виде керамической пены с пористостью до 94 % [33, 53, 54]. Они изготавливаются методами дублирования полимерной губки (polymeric sponge replication method) или прямого вспенивания (direct foaming method). Первый из них, более ранний и пока более распространенный, заключается в погружении полимерной губки с открытой пористостью в керамическую суспензию, насыщенной суспензией, отжиге ее избытка, сушке и

пиролизе для разложения полимера с образованием пористой керамической пены, которая может упрочняться спеканием. Этот метод применим для любой керамики, однако большие количества газообразных побочных продуктов, выделяющихся при пиролизе, и часто происходящее растрескивание из-за различий в коэффициентах теплового расширения приводят к сравнительно небольшой прочности пористого каркаса.

Второй метод — более современный. В такой его разновидности, как *gel casting* [54], воздух продувается через взвесь в воде керамического порошка и органического мономера с образованием пузырьков воздуха. Эта структура стабилизируется путем *in situ* полимеризации и отверждения мономера, после чего спекается при высокой температуре. Получается ячеистая керамическая пена с открытой или закрытой пористостью от 40 до 94 % и сферическими порами, прочность которой заметно выше, чем полученной другими способами. Например, применение такой керамической пены из Al_2O_3 с открытой пористостью 80 % и сферическими ячейками размером ~ 350 мкм, соединенными окнами диаметром ~90 мкм, позволяет осуществить за 10 мин при $t = 910$ °С в атмосфере азота полную самопроизвольную инфильтрацию сплавом Al—10%Mg и получить металлокерамический композит хорошего качества с взаимно проникающими непрерывными каркасами металлической и керамической фаз [33].

В последние годы при разработке новых легких металлокерамических композитов большой интерес проявляется к использованию TiC в качестве керамической фазы [35]. По сравнению с Al_2O_3 и SiC карбид титана имеет более высокие значения прочности и твердости, а также возможность установления более прочной связи с металлическими фазами, в результате чего он может придать композитам, в первую очередь системы TiC—Al, комплекс свойств, превосходящий аналоги на алюминиевой матрице [55].

Результаты разных исследователей по смачиванию в системе TiC—Al заметно отличаются, что объясняется сильной их зависимостью от большого числа факторов [35, 55]. Как и в случае с Al_2O_3 и SiC, карбид титана не смачивается жидким чистым алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах менее 900—1000 °С из-за наличия оксидной пленки и загрязнений на поверхности TiC. Но при более высоких температурах и с течением времени краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta < 90^\circ$,

т.е. начинается смачивание. Это объясняется тем, что смачивание определяется химическими реакциями на поверхности раздела фаз, их влиянием на разрушение оксидной пленки на поверхности.

Образование газообразного субоксида Al_2O по реакции $4Al + Al_2O_3 = 3Al_2O$, скорость которой зависит от температуры и времени, может играть решающую роль в разложении оксидной пленки жидким алюминием. Есть предположение, что эта реакция может привести к полному исчезновению оксидной пленки при $t = 870$ °С. Большое значение может иметь также химическое взаимодействие между TiC и Al, приводящее к формированию карбида алюминия Al_4C_3 и интерметаллического соединения Al_3Ti , уменьшающих межфазное натяжение [35, 55].

Наряду с температурой и временем контакта большое влияние на величину краевого угла смачивания оказывают газовая среда и наличие легирующих элементов в расплаве алюминия. Положительное влияние атмосферы азота и присутствия магния в жидком алюминии на смачивание было уже описано выше и приведено в работе [56]. Результаты исследования влияния меди в сплавах Al—Cu_x и других легирующих добавок в промышленных алюминиевых сплавах 1010, 2024, 6061 и 7075, а также вакуума и атмосферы аргона на краевые углы смачивания представлены в работах [57, 58]. Использование этих результатов позволило успешно реализовать при $t = 900 \div +1200$ °С в атмосфере аргона процесс самопроизвольной реакционной инфильтрации указанных сплавов в каркасы TiC с пористостью 45, 41 и 36 %, спеченные в течение 1 ч из порошков TiC со средним размером частиц 1,2 мкм при температурах 1250, 1350 и 1450 °С соответственно, и получить керметы системы TiC—Al с содержанием керамической фазы от 55 до 64 об.% [35].

Важным физическим параметром самопроизвольной инфильтрации является скорость проникновения жидкого металла в пористую керамику. При пропитке TiC расплавом Al с добавками Cu и Mg скорость проникновения расплава в пористую структуру керамики находится в диапазоне от 0,003 до 0,06 см/с [59]. Авторами отмечается, что кинетика самопроизвольной пропитки в основном обусловлена химией взаимодействия между жидким металлом и твердым TiC. К факторам, влияющим на динамику пропитки, относятся также вязкость расплава, его поверхностное натяжение, а также размеры и структура пор керамики [59].

Параллельно протекающие самопроизвольная инфильтрация расплава и его реакция с керамикой приводят к получению кермета с более сложным фазовым составом. С помощью реакции между пористой керамикой и проникающим в ее поры расплавом металла может проводиться целенаправленный синтез нужной фазы [60]. В этом случае межфазная химическая реакция является не побочным процессом получения кермета, а основным способом синтеза соединения в составе кермета, улучшая его физико-механические и другие характеристики.

Еще один прием улучшения смачивания в керметах заключается в легировании не металлического расплава, а керамического каркаса. Введение 20–30 % Ni_3Al в состав пористого каркаса TiC значительно улучшило его смачивание расплавом Ni_3Al с температурой плавления 1385 °С, позволило провести в атмосфере аргона полную самопроизвольную инфильтрацию такого легированного каркаса с пористостью 40–50 % и получить кермет с повышенными механическими свойствами за счет как лучшего смачивания, так и уменьшения разницы в модулях упругости керамической и металлической частей [61].

МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC все больше используются в качестве керамической фазы при разработке керметов с алюминиевой металлической фазой и придают им дополнительные преимущества, так как обладают заметно лучшей трещиностойкостью (~ 7 МПа·м^{1/2} у Ti_3SiC_2) по сравнению с традиционными Al_2O_3 (~ 4 МПа·м^{1/2}) и SiC ($\sim 4,6$ МПа·м^{1/2}), а также более высокими значениями тепло- и электропроводности, что расширяет спектр их применения [19, 20]. Однако подобно TiC указанные МАХ-фазы плохо смачиваются алюминием, поэтому керметы состава МАХ-фаза—Al чаще всего изготавливаются традиционными и новыми методами порошковой металлургии, а также путем вынужденной инфильтрации под давлением каркаса МАХ-фазы в условиях как искрового плазменного спекания, так и литейного производства [19, 20].

Все большее внимание привлекают керметы на основе TiC с металлической фазой из Mg и его сплавов [35, 62]. Магний заметно более легкий, чем алюминий, он не вступает в химическое взаимодействие с карбидной керамической фазой, поэтому образует более стабильные керметы. По сравнению с алюминием магний лучше смачивает керамику, так как оксидная пленка MgO пористая

и значительно меньше препятствует непосредственному контакту металлической и керамической фаз, чем плотная и прочная пленка Al_2O_3 . Переход от несмачивания к смачиванию в системе Mg—TiC в аргоне происходит между 800 и 850 °С [35]. Поэтому при температурах 850, 900 и 950 °С в проточном аргоне жидкий Mg без приложения давления самопроизвольно инфильтруется в каркас TiC с пористостью 44 %.

Скорость инфильтрации сильно зависит от температуры. Предел прочности на растяжение керметов TiC—Mg возрастает с 172 до 233 МПа при температурах инфильтрации 850 и 950 °С соответственно [35]. Аналогичным образом удалось использовать метод самопроизвольной инфильтрации для изготовления композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC —Mg с более высокой прочностью на сжатие и диссипацией механической энергии, чем другие композиты на основе магния [63, 64].

Отметим, что к легким недефицитным металлам относится и титан с плотностью 4500 кг/м³ и температурой плавления 1667 °С. Но он очень активен химически в жидком состоянии по отношению как к известным материалам тиглей, так и к керамическим фазам керметов, поэтому способ инфильтрации не применяется к изготовлению керметов с титаном. Такие композиты производятся методами порошковой металлургии [32, 34].

Перейдем теперь к функциональным керметам, получаемым путем самопроизвольной инфильтрации. В первую очередь, это керметы с металлической фазой из меди, характеризующейся высокой электро- и теплопроводностью, имеющей плотность 8960 кг/м³ и температуру плавления 1083 °С. Как уже отмечалось, керметы на основе меди с керамической фазой из графита и/или тугоплавких соединений (WC, TiC, Ti_3SiC_2 и др.) обладают одновременно как высокой электро- и теплопроводностью, так и высокой износ- и эрозионной стойкостью, что позволяет эффективно их использовать в качестве электрических контактов, в том числе самосмазывающихся скользящих, а также электродов для точечной электросварки и электроэрозионной прошивки [21–23, 32, 65, 66].

Однако медь в жидком состоянии смачивает не все керамические фазы, например, она не смачивает графит и TiC. В частности, для карбида титана краевой угол смачивания составляет от 126° до 101° при температурах от 1100 до 1180 °С [35]. Поэтому медно-керамические композиты с такими

несмачиваемыми фазами изготавливают методами порошковой металлургии, путем замешивания дисперсных частиц в расплав и принудительной центробежной инфильтрации [32, 66].

Необходимо заметить, что известен случай, когда в паре Cu-TiC величина θ была равна 90° и, тем не менее, самопроизвольная инфильтрация Cu в пористый TiC все равно происходила [67]. Авторы публикации [68], отметившие эту аномалию, не объясняют движущую силу самопроизвольной инфильтрации при плохом смачивании и считают, что необходимо исследовать взаимодействие между металлом и керамикой на атомарном уровне. Этот случай показывает, что физико-химические аспекты процесса смачивания и самопроизвольной пропитки нуждаются в дальнейшем изучении.

Медь может хорошо смачивать МАХ-фазу Ti_3SiC_2 , здесь угол θ уменьшается с 95° до 15° при повышении температуры с 1089 до 1270°C за счет деинтерколяции кремния из МАХ-фазы и растворения в расплаве меди с химическими реакциями синтеза TiC и Cu_xSi_y [69]. Поэтому появляется возможность изготовления кермета $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ методом самопроизвольной инфильтрации, но при этом надо учесть, что длительная выдержка при температуре выше 800°C может привести к разложению МАХ-фазы Ti_3SiC_2 [21].

Как известно, такие легкоплавкие металлы, как олово и свинец с температурами плавления 232 и 327°C соответственно, являются основой сплавов между собой (баббиты), с медью (бронзы и латуни) и с алюминием, которые обладают прекрасными антифрикционными свойствами: низким коэффициентом трения—скольжения и малой скоростью изнашивания сопряженной детали [28]. Однако эти антифрикционные сплавы применимы при невысоких температурах и несущих нагрузках. Поэтому пристальное внимание уделяется разработке новых антифрикционных металлокерамических композитов на основе Sn и Pb с армирующей керамической фазой, в первую очередь карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , который имеет температуру разложения 2300°C , высокие показатели термостойкости, прочности, коррозионной и радиационной стойкости, тепло- и электропроводности и низкий коэффициент трения [15, 24, 25, 70].

Казалось бы, что низкие температуры плавления Sn и Pb позволят легко изготавливать эти композиты методом самопроизвольной инфильтрации без разложения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Но анализ краевых углов смачивания легкоплавкими металлами

керамических фаз TiC , SiC и Ti_3SiC_2 показывает, что при температурах $300\text{--}700^\circ\text{C}$ величина θ превышает 90° , т.е. смачивания нет, главным образом из-за наличия оксидных пленок на поверхностях [29, 71—73]. И только при увеличении температуры выше $800\text{--}900^\circ\text{C}$ с течением времени появляется реакционное смачивание. Поэтому антифрикционные керметы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Sn}$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Pb}$ изготавливаются преимущественно методами порошковой металлургии.

Применение СВС для получения керметов

Возможность применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов начала обсуждаться в 1975 г. по результатам сжигания в атмосфере аргона при давлении $0,1$ МПа смеси порошков $(1-x)(\text{Ti} + 0,7\text{C}) + x(0,9\text{Mo} + 0,1\text{Re})$, где содержание металлической связки (x) менялось от 5 до 50 % [74]. Продукт СВС представлял собой безвольфрамовый твердый сплав состава $\text{TiC}_{0,7}\text{-Mo(Re)}$. Данное исследование показало основной недостаток применения СВС — значительная пористость синтезируемых керметов (55 %). С целью ее уменьшения было предложено совмещать СВС или с высоким давлением газовой среды (была достигнута остаточная пористость 34 % при $P = 20$ МПа), или с прессованием (17 % при 6 МПа), или с действием центробежных сил в центрифуге (15 % при перегрузке 1000 g и $P_{\text{Ar}} = 2$ МПа).

В конце 1980-х и начале 1990-х годов разрабатывалась одностадийная технология силового СВС-компактирования для получения однородных и функционально-градиентных керметов с большим содержанием керамической фазы TiC , Cr_3C_2 и TiB_2 (от 50 до 94 %) и различными металлическими фазами (Ni , Mo , Co , Cu , Cr и сталь) [40—42]. Эта технология реализовывалась двумя способами. В первом — порошок металлической связки вводили в исходную реакционную смесь (шихту) для СВС керамической фазы. В этом случае металлический порошок плавился в процессе горения при синтезе керамической фазы и оставался внутри синтезируемого пористого керамического СВС-каркаса. Во втором методе порошок металлической связки располагался в виде отдельного слоя, прилегающего к слою шихты. При горении шихты выделяющаяся энергия приводила к плавлению прилегающего порошка металла, ко-

торый благодаря капиллярным силам инфильтрировался в формирующийся пористый СВС-каркас. Заключительным этапом в обоих способах являлось силовое компактирование реакционной системы с приложением давления до 30 МПа [75, 76].

Направление СВС-компактирования керметов в различных модификациях плодотворно развивается до сих пор и подробно представлено в книгах [8, 41] и обзоре [42]. Таким методом изготавливаются безвольфрамовые твердые сплавы различного назначения.

Во-первых, это однородные синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ) с пористостью не более 0,5 %, плотностью 4940—6400 кг/м³, твердостью 86,0—93,5 НРА, прочностью на изгиб 700—1800 МПа, но достаточно малой пластичностью и высокой хрупкостью (ударная вязкость ~10 кДж/м²). Такие механические характеристики соответствуют свойствам вольфрам-содержащих твердых сплавов системы WC—TiC—Co со значительно большей плотностью (9500—11600 кг/м³) и меньшей пористостью (не более 0,2 %).

Во-вторых, это синтетические градиентные материалы (СИГМА) с переменными по объему составом, структурой и свойствами, ударная вязкость которых в 10 раз превышает таковую однородных сплавов соответствующего состава [8, 76].

В-третьих, это электродные материалы для технологии электроискрового легирования, а также мишени-катоды для технологий ионно-плазменного осаждения многокомпонентных функциональных покрытий [8].

Химический состав СВС-компактированных керметов значительно расширился: теперь он включает карбидные, боридные, карбонитридные, оксидные, силицидные, сульфидные и комбинированные керамические фазы с различными металлическими или интерметаллическими фазами [42].

Параллельно с развитием силового СВС-компактирования для уменьшения остаточной пористости СВС-керметов стало применяться действие центробежных сил в СВС-металлургии высокотемпературных расплавов, образующихся в ходе жидкофазных процессов СВС [40, 41, 77]. Последние реализуются в основном в системах СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве металла-восстановителя используется алюминий, а температура горения настолько высока, что превышает температуры плавления всех реагентов и

продуктов. Аллюминотермический процесс СВС в химическом отношении протекает в два этапа:

- восстановление элементов из их оксидов алюминием (металлотермическая стадия);
- взаимодействие элементов (стадия собственно СВС).

Продуктом горения является высокотемпературный расплав, состоящий из двух жидких фаз: металлической и шлаковой (Al₂O₃). Шлаковая фаза обычно образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы. Если горение проводится в центрифуге, то под действием центробежных сил из-за различия плотностей металлической и оксидной фаз начинается их разделение, которое прекращается в момент либо полного выхода капель в металлический слиток из расплава (полное фазоразделение), либо кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). В первом случае застывший продукт СВС состоит из двух разделенных соприкасающихся частей: металлической и оксидной, а во втором — представляет собой керамическую матрицу из Al₂O₃ с распределенными в ней частицами металлической фазы, т.е. кермет.

СВС-металлургия позволяет получить широкий круг литых керметных материалов с металлической частью из Ti—Ni, Ti—C—Ni, Ti—Cr—C, Ti—C—Fe, Ti—Cr—C—Ni, Ti—Cr—C—Fe в количестве от 30 до 64 %. В отличие от однофазной керамики Al₂O₃ они обладают хорошей стойкостью не только к действию высоких температур, кислот, щелочей, расплавов металлов, но и к термоударам, что позволяет их использовать в качестве трубопроводов при разливке силумина, бронзы и чугуна [40, 41].

СВС-металлургия была также применена для получения керметов методом инфильтрации расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах [41, 78]. Здесь используется исходный шихтовый двухслойный порошковый образец в кварцевой или графитовой форме: верхний слой состоит из термитной смеси (NiO + Ni + Al или Cu₂O + Cu + Al) с жидкими продуктами горения, а нижний — из элементной смеси (Ti + C, или Ti + В, или Ti + В + Cr, или Cr + В) с неплавящимися продуктами горения. Образец воспламеняется электрической спиралью с верхнего или нижнего торца. Горение проводится в центробежной установке под действием перегрузки от 1 до 1000 g. При нижнем воспламенении сначала формируется пористый каркас неплавя-

щихся тугоплавких продуктов горения элементной смеси, потом горение переходит в верхний слой, расплавленные продукты которого инфильтруются в пористый каркас нижнего слоя.

При верхнем воспламенении инфильтрация жидких продуктов горения верхней смеси инициирует горение нижней и происходит с ним одновременно. Оказалось, что в пористый нижний каркас инфильтруется только металлический расплав, а оксидный расплав отсекается на поверхности раздела верхнего и нижнего слоев. Это обусловлено как более высокой вязкостью оксидного расплава, так и недостаточной смачиваемостью им пористого каркаса.

Величина перегрузки влияет на скорость инфильтрации, глубину пропитанного слоя и последующее деформационное уплотнение. Выявлены три режима формирования конечной структуры кермета:

- при низкой перегрузке (менее 300 г) пропитка нижнего слоя лишь частичная, не на всю глубину нижнего слоя;

- при ее средних значениях (300–500 г) происходит сравнительно медленная полная пропитка металлическим расплавом на полную глубину сохраняющего свою прочность пористого каркаса TiC, TiB₂ или TiB₂–CrB₂;

- при ее высоких значениях (500–1000 г) наблюдается быстрая полная пропитка с деформацией реагирующей порошковой среды, прочный пористый каркас в нижнем слое не успевает сформироваться, разрушаясь расплавом и перемешиваясь с ним. Конечная структура представляет собой металлическую, точнее, интерметаллическую матрицу системы Ni–Al или Cu–Al с включениями частиц карбидов TiC или боридов TiB₂, TiB₂–CrB₂.

Сейчас кажется несколько странным, что в первой публикации по СВС-керметам [74] не упоминался еще один прием уменьшения остаточной пористости — инфильтрация пористого СВС-каркаса расплавом металла, так как пористые СВС-материалы вполне для этого подходили. Еще в 1980-х годах в исследованиях, проведенных под руководством А.Г. Мержанова, было показано, что при термовакуумной обработке и сжигании шихтовых заготовок в термовакуумной камере можно получить пористые каркасы из различных тугоплавких соединений (TiC, TiB₂, MoB, MoSi₂, TaC), сохраняющие форму и размер шихтовой заготовки [40]. Общая пористость СВС-каркасов была порядка 50 % с долей открытой пористости

99,5–99,7 % и прочностью в 1,5–3,0 раза больше, чем у аналогичных спеченных материалов при той же пористости. Это объяснялось тем, что очень высокие температуры СВС и самоочистка от примесей приводят к образованию сильных связей между частицами продуктов горения и их сварке с формированием пористого каркаса. Остывший после синтеза пористый СВС-каркас использовался для инфильтрации металлическим расплавом. Самопроизвольная пропитка (инфильтрация) при внешнем нагреве пористого каркаса TiC с добавкой 5 % Co расплавом жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в вакууме 1 мПа при температуре 1450 °С в течение 20–25 мин позволила получить образцы металлокерамического каркасного композита, предел текучести которого при $t = 1100$ °С превысил в 2,5 раза аналогичный показатель сплава ЖС6У.

Приведем еще более современные примеры. При изготовлении каркасного кермета TiC–Ni₃Al сначала методом СВС синтезировали каркас TiC с добавкой 20–30 % Ni₃Al (для улучшения смачиваемости) и охлаждали его [61]. Каркас имел прочность на сжатие 15 МПа, пористость 40–50 % и размер пор 1–300 мкм. Затем по обычной технологии при внешнем нагреве провели самопроизвольную инфильтрацию его расплавом Ni₃Al при $t = 1450 \div 1550$ °С за 40–240 мин без приложения давления. Пористые каркасы с однородной структурой и взаимосвязанной пористостью из МАХ-фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Ti₃SiC₂ синтезировали методом СВС с нагревом в микроволновой печи, а затем после остывания их поместили в металлическую пресс-форму, нагрели до 750 °С и пропитали расплавом алюминиевого литейного сплава Al–13%Si с температурой 720–740 °С по технологии литья под давлением 90 МПа [20, 79].

В приведенных примерах процесс СВС пористых керамических каркасов выполнялся на простом оборудовании, за короткое время и с низким энергопотреблением, но это была только первая стадия двухстадийной технологии получения каркасных керметов. Вторая стадия — инфильтрация синтезированного каркаса — осуществлялась при высоких температурах внешнего нагрева длительное время, т.е. при большом энергопотреблении и на более сложном оборудовании.

Рассмотренный выше метод силового СВС-компактирования является одностадийным, энерго-сберегающим и позволяет использовать процесс СВС как для синтеза керамического каркаса, так

и одновременного расплавления металла для вынужденной инфильтрации синтезированного каркаса. Он был применен при участии авторов настоящей статьи для получения керметов TiC—Al и Ti₂AlC—Al [80—82].

При изготовлении кермета TiC—Al сборку из прессованного в виде диска диаметром 54 мм шихтового брикета экзотермической смеси исходных порошков Ti + C массой 70 г, расположенного между двумя прилегающими прессованными брикетами металлического Al-порошка массой по 23 г, помещали в песчаной засыпке в матрицу гидравлического пресса (рис. 1).

В шихтовом брикете электрической спиралью инициировали процесс СВС, в результате которого образовывался пористый каркас из тугоплавкого продукта горения TiC. За счет тепла СВС

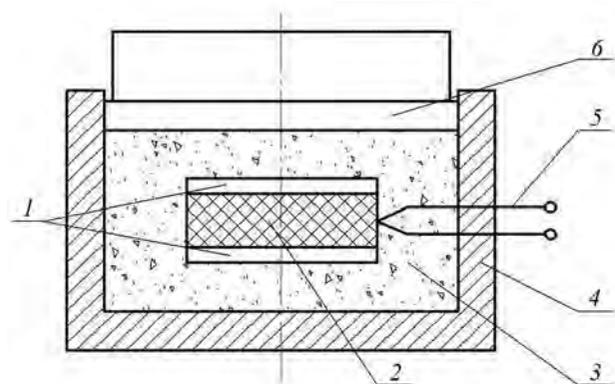


Рис. 1. Схема СВС-прессования кермета TiC—Al [80]

1 — алюминиевые брикеты; 2 — СВС-шихта (Ti + C);
3 — песчаная оболочка; 4 — матрица; 5 — электроспираль;
6 — пуансон

Fig. 1. TiC—Al cermet SHS pressing diagram [80]

1 — aluminum briquettes; 2 — SHS charge (Ti + C); 3 — sand shell;
4 — die; 5 — electric coil; 6 — punch

прилегающие алюминиевые брикеты расплавились. После сгорания всего объема шихтовой заготовки воздействием пуансона пресса прикладывалось избыточное давление 23—46 МПа, и расплав алюминия полностью пропитывал пористый СВС-каркас, формируя каркасный кермет 60%TiC—40%Al.

Аналогичным образом получали и кермет Ti₂AlC—Al при использовании шихты 2Ti + C + 22,5%Al + 10%TiH₂, в которой гидрид титана добавлялся как порообразователь [81]. Макроструктура в вертикальном сечении средней части образца пористого каркаса Ti₂AlC до пропитки и кермета Ti₂AlC—Al после нее под давлением 28 МПа представлена на рис. 2.

Пористый СВС-каркас получается при малом давлении прижатия только весом пуансона и после охлаждения без приложения давления прессования содержит расслойные трещины. В случае же пропитки расплавом алюминия горячего пористого СВС-каркаса с приложением давления прессования охлажденный образец имеет структуру заполненного алюминием каркаса, меньшую высоту и уже не содержит расслойных трещин. Однако макро- и микроструктура показывает, что алюминий заполняет поры каркаса продуктов СВС не полностью, т.е. образец кермета сохраняет некоторую остаточную пористость. Кроме того, в нем формируется неоднородное распределение алюминия по объему образца, обусловленное неоднородными полями давления и температуры и разной уплотняемостью горячих внутренних и более холодных наружных объемов образца. В его центральной части алюминия меньше, а на периферии больше. При увеличении давления пропитки степень уплотнения этих объемов выравнивается, и неоднородность состава по объему образца уменьшается.

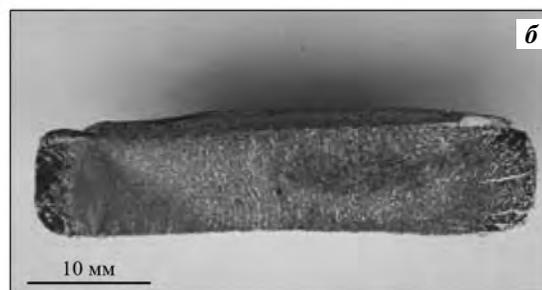


Рис. 2. Макроструктура каркаса Ti₂AlC до пропитки (а) и кермета Ti₂AlC—Al после нее (б) [81]

Fig. 2. Macrostructure of Ti₂AlC skeleton before impregnation (a) and Ti₂AlC—Al cermet after impregnation (b) [81]



Рис. 3. Макрофотография скола нижнего образца Ti_3SiC_2 после пропитки расплавом $Cu-10\%Si$ с задержкой зажигания верхнего шихтового брикета в течение 10 с (а) и микроструктура участка пропитки (б) [83]

1 – участки без пропитки; 2 – участок пропитки насквозь

Массы шихтовых и металлического брикетов по 20 г каждого, диаметр 40 мм

Fig. 3. Macrograph (a) of Ti_3SiC_2 lower sample cleavage after impregnation with $Cu-10\%Si$ melt with a delay in upper charge briquette ignition of 10 s and microstructure of impregnated area (б) [83]

1 – area without impregnation; 2 – area of complete impregnation

Weights of charge and metal briquettes are 20 g each, diameter is 40 mm

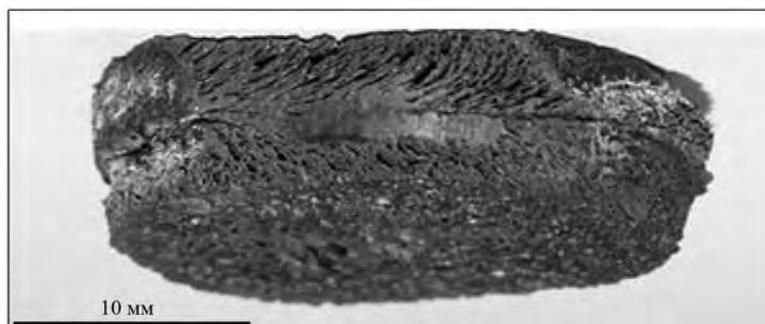


Рис. 4. Общий вид слоистого образца композита Ti_3SiC_2-Ni , синтезированного из двух шихтовых брикетов и брикета никеля [84] между ними

Массы шихтовых брикетов по 10 г, никелевого – 8 г, диаметр 23 мм

Fig. 4. General view of Ti_3SiC_2-Ni layered composite sample synthesized from two charge briquettes and nickel briquettes between them [84]

Weights of charge briquettes are 10 g each, weight of nickel briquette is 8 g, diameter is 23 mm

При давлении пропитки 35 МПа разность концентраций алюминия по объему образца $Ti_2AlC-Al$ не превышает 5 % при среднем значении 45 % [81]. Твердость по Бринеллю в центре образца достигает 1500 МПа, а на периферии – 1300 МПа.

Далее были проведены исследования возможности применения самопроизвольной инфильтрации при получении керметов методом СВС. Для этого брикет из металлического порошка меди или никеля размещали между двумя прилегающими шихтовыми брикетами для синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в песчаной засыпке на воздухе [83, 84]. Здесь удалось использовать большой тепловой эффект СВС для расплавления меди или никеля

(если масса металлического брикета была заметно меньше суммарной массы шихтовых брикетов) и самопроизвольную частичную пропитку этим расплавом пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 без приложения избыточного давления. Однако сформированные керметы Ti_3SiC_2-Cu и Ti_3SiC_2-Ni были неоднородными с частично заполненными порами каркаса (рис. 3 и 4).

Такие результаты объясняются тем, что за счет тепла реакции СВС может быть расплавлено лишь небольшое количество металла, что ограничивает габариты синтезируемого кермета. Затраты тепла СВС на нагрев и расплавление металла приводят к быстрому охлаждению пористого каркаса, затруд-

няют его смачивание расплавом металла и протекание самопроизвольной пропитки. Введение 10 % Si в состав медного брикета снизило температуру плавления, улучшило жидкотекучесть расплава и смачиваемость каркаса Ti_3SiC_2 [83]. Для полной пропитки и получения беспористого кермета требуется приложение избыточного давления, что значительно усложняет процесс.

Авторами настоящей статьи предложен новый простой способ получения керметов на основе применения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно, за счет нагрева от внешнего источника [85]. Это позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса, без приложения избыточного давления. Результаты исследования применения нового способа для получения кермета TiC–Al представлены в [86, 87].

Как уже отмечалось, для самопроизвольной инфильтрации пористого керамического каркаса TiC расплавом алюминия краевой угол смачивания должен быть меньше 90° . Величина θ на контакте Al/TiC уменьшается при увеличении температуры и времени контакта, но начальное ее значение остается больше 90° даже при $t = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$, уменьшаясь ниже 90° только спустя 10–30 мин в зависимости от температуры [35]. В условиях СВС образец каркаса TiC объемом 4–5 см³ получается с температурой $\sim 2800^\circ\text{C}$ за счет саморазогрева при горении [88] и остывает до 900°C за менее чем 30 с. Эксперименты показали, что сразу после СВС горячий пористый каркас из TiC с температурой $\sim 2800^\circ\text{C}$ самопроизвольно впитывает в себя расплав алюминия, температура которого намного меньше ($750\text{--}900^\circ\text{C}$).

Эту самопроизвольную инфильтрацию можно объяснить явлением термоосмоса, т.е. течением жидкости через капилляры и пористые перегородки под действием градиента температуры, при котором в широких лиофильных порах (>10 нм) термоосмотический поток направлен в горячую сторону [44]. При очень высоких температурах TiC-каркаса ($\sim 2800^\circ\text{C}$) начальное значение угла смачивания его жидким алюминием может быть значительно меньше 90° , что обеспечит лиофильность пор керамического каркаса.

Явление термоосмоса уже использовано при изготовлении лигатур на основе алюминия, когда керамические частицы нагревают до температур,

значительно превышающих температуру расплава алюминия, и заливают их этим расплавом, обеспечивая пропитку и получение лигатуры с высоким (40–80 %) содержанием тугоплавких частиц [45]. Минимально необходимая температура для обеспечения самопроизвольной пропитки каркаса TiC расплавом алюминия определяется формулой (6). В проведенных экспериментах она составляла около 900°C , поэтому поверхностное натяжение алюминия можно принять равным $\sigma = 0,85$ Дж/м² [89].

По экспериментально определенным значениям пористости $P = 50\%$ и среднего диаметра пор $d = 150$ мкм, оцененного по микрофотографии образца каркаса TiC (рис. 5), удельная поверхность может быть рассчитана как отношение внутренней поверхности всех пор, представляемых в виде длинных связанных между собой капилляров, к объему этих капилляров:

$$S_{уд} = S/V = \pi dl / (0,25\pi dl) = 4/d = 4/150 \cdot 10^{-6} = 26667 \text{ м}^2/\text{м}^3, \quad (7)$$

где l — условная длина всех капилляров (пор).

Согласно расчету по формуле (6), при данных параметрах пористости температура каркаса TiC должна превышать 1730°C , чтобы обеспечить его самопроизвольную инфильтрацию расплавом Al. Оценочный расчет глубины проникновения Al-расплава по капиллярам пористого тела по формуле Уошберна (5) показывает, что он может проникнуть на 200 мм вглубь каркаса TiC за время его остывания от начальной температуры 2800°C до значения 1730°C , при котором угол контакта θ

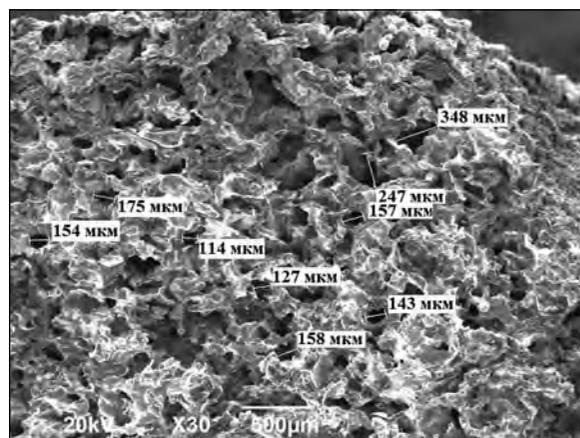


Рис. 5. Структура TiC-каркаса с указанием размеров пор [87]

Fig. 5. TiC skeleton structure [87]

становится равным 90°, и самопроизвольная пропитка прекращается [87].

Для экспериментального исследования, ввиду технологической сложности получения цельной спрессованной шихтовой заготовки большой длины с равномерным распределением плотности порошковой смеси Ti + C, было подготовлено 13 отдельно спрессованных под давлением 25 МПа шихтовых цилиндрических брикетов массой 10 г, высотой 10 мм и диаметром 23 мм, которые были плотно сложены друг с другом, соприкасаясь торцами. Суммарная длина такой шихтовой заготовки составила 130 мм.

Схема проведения эксперимента по ее сжиганию с пропиткой расплавом алюминия представлена на рис. 6 для случая, когда направления движения волны горения и инфильтрации металла по капиллярам синтезированного пористого каркаса TiC совпадают (режим спутной пропитки).

Также проводился эксперимент для режима встречной пропитки, когда горение инициировалось с последнего (13-го) брикета. При инициации реакции СВС в 1-м брикете, контактирующем с жидким Al, начиналась самопроизвольная инфильтрация расплава в горящий брикет. Спутная пропитка шла от 1-го до 13-го брикета вслед за движением волны горения. После завершения процесса СВС с пропиткой полученный образец композита остывал в песке несколько минут и вынимался после кристаллизации алюминия. Извлеченный из песка полученный образец композита TiC—Al после пропитки расплавом с $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлен на рис. 7.

Изначально свободно прилегающие отдельные шихтовые брикеты Ti + C после СВС с пропиткой Al были прочно связаны между собой в единый образец композита. Визуально было очевидно, что алюминий пропитался по всей длине шихто-

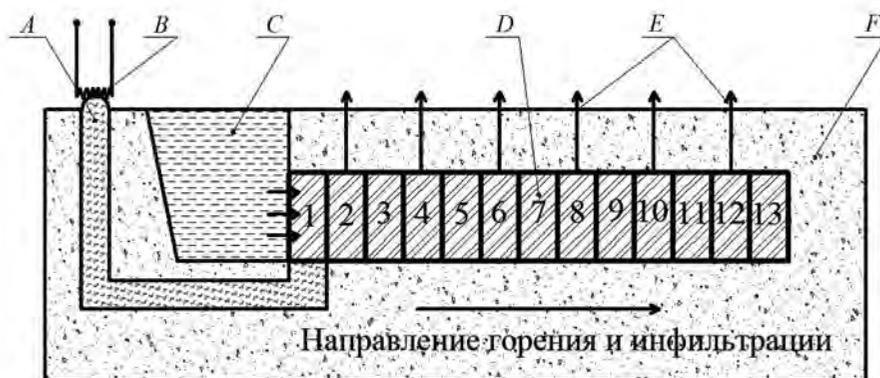


Рис. 6. Схема получения композита TiC—Al методом СВС со спутной пропиткой

A – запальная смесь, *B* – спираль накаливания, *C* – расплав Al с $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, *D* – 13 шихтовых брикетов смеси порошков Ti + C, *E* – направление выхода газов при СВС, *F* – песчаная засыпка [87]

Fig. 6. Flow sheet of TiC—Al composite production by SHS with unidirectional impregnation

A – ignition mixture, *B* – glowing filament, *C* – Al melt with $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, *D* – 13 charge briquettes of Ti + C, powder mixture, *E* – direction of gas discharge at SHS, *F* – sand filling [87]

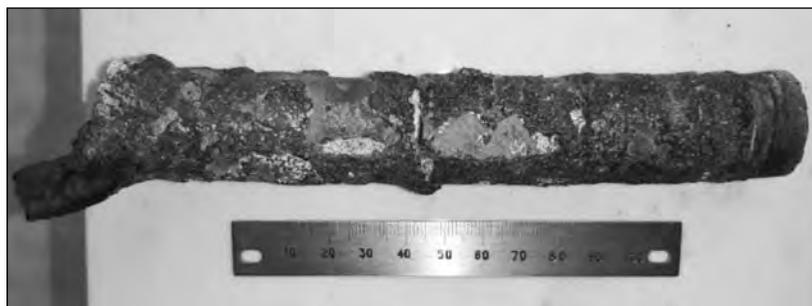


Рис. 7. Образец композита TiC—Al после горизонтальной спутной пропитки расплавом с $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [87]

Fig. 7. TiC—Al composite sample after horizontal unidirectional impregnation with melt at $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [87]

вой заготовки, т.е. на 130 мм. Для выявления полноты пропитки и равномерности распределения алюминия по длине цельный образец композита TiC—Al был механически разделен на составные брикеты, соответствующие исходным шихтовым брикетам.

Данные о влиянии режима пропитки (встречная/спутная), начальной температуры Al-расплава и добавки 5 % Cu на характер распределения алюминия по длине композита представлены на рис. 8. Видно, что при спутной пропитке расплавом чистого алюминия с температурой 900 °C удалось пропитать 12 брикетов TiC. Добавка 5 % Cu в расплав Al привела к уменьшению длины пропитки в спутном режиме до 9 брикетов. При встречной инфильтрации длина пропитки еще ниже и составила 8 и 7 брикетов для Al и Al + 5%Cu соответственно. Начальная температура расплава также существенно влияет на длину инфильтрации: так, расплав алюминия с температурой 750 °C пропитал только 5 брикетов. Крайние пропитанные брикеты отличаются меньшей плотностью вследствие неполной пропитки (№ 7 и 8) и присутствием значительного объема алюминия снаружи 1-го брикета ввиду его контакта с ванной

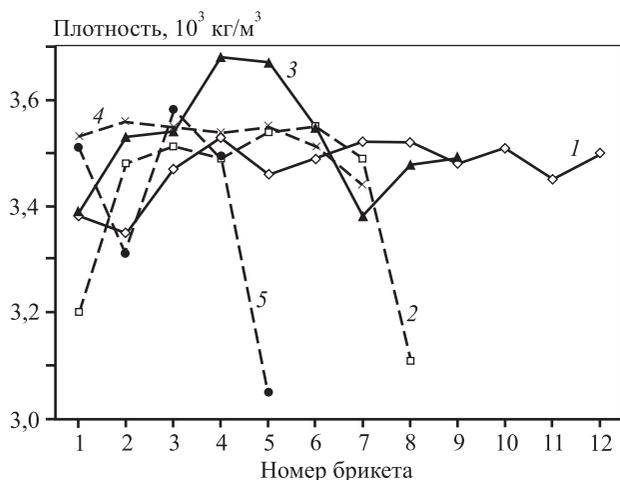


Рис. 8. Диаграмма значений плотности пронумерованных отдельных брикетов образца композита TiC—Al для спутного (сплошные линии) и встречного (штриховые) режимов пропитки расплавом с $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

1, 2 – TiC—Al; 3, 4 – TiC—Al + 5%Cu; 5 – TiC—Al ($t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 8. Diagram of density values for separate TiC—Al composite sample briquettes for unidirectional (solid lines) and counterflow (dashed lines) modes of impregnation with melt at $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

1, 2 – TiC—Al; 3, 4 – TiC—Al + 5%Cu; 5 – TiC—Al ($t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)

расплава В целом основная часть брикетов имеет примерно одинаковую плотность около $(3,5 \pm 0,15) \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, что свидетельствует о довольно полной пропитке (плотности 3500 кг/м^3 соответствует пористость 11,5 %) и равномерном распределении алюминия по длине композита.

Полученные результаты можно объяснить влиянием понижения температуры на проявление термоосмоса и жидкотекучесть расплава. Из расчетов по формуле (6) следует, что при температуре TiC ниже $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$ явление термоосмоса должно прекращаться. Так как температура расплава алюминия в экспериментах составляла 900 или $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, то при пропитке длинной заготовки каркаса TiC ее прилегающая к расплаву зона быстро остывала из-за тепловых потерь, обусловленных потоком более холодного Al-расплава. Локальное быстрое охлаждение места контакта TiC и ванны расплава могло приводить к прекращению подачи алюминия в TiC-каркас за счет термоосмоса. Снижение длины пропитки в случае добавления меди в алюминий связано, вероятно, со снижением жидкотекучести расплава.

Для оценки способности Al-расплава инфильтроваться по капиллярам TiC вверх (против действия силы тяжести) отобрали четыре брикета смеси Ti + C, спрессованных в цилиндрические шихтовые брикеты диаметром 23 мм и высотой 12 мм, которые установили друг на друга. Общая высота шихтовой заготовки составила 48 мм. После зажигания нижнего брикета, контактировавшего с расплавом алюминия, последний поднимался по капиллярам свежесформированного TiC вслед за волной горения, фильтруясь через нижний брикет. После остывания все четыре брикета были прочно скреплены между собой, но нижний из них осел, раздавился, полностью потеряв первоначальную форму и застыв вместе с остатками расплава Al. Фотография полной пропитки на высоту 48 мм представлена на рис. 9.

Исследование пропитанных образцов композита TiC—Al показало, что они не деформированы и сохранили исходные геометрические размеры и форму трех верхних брикетов. Возможности получения крупногабаритных образцов композита TiC—Al путем вертикальной пропитки ограничены возрастающим давлением столба верхней части на его нижнюю часть, которая инфильтрует Al-расплавы, поступающий в верхнюю часть столба. В результате горячая, еще не очень прочная нижняя часть каркаса теряет несущую способность и



Рис. 9. Композит TiC–Al после вертикальной спутной пропитки расплавом с $t = 900\text{ °C}$ [87]

Fig. 9. TiC–Al composite after vertical unidirectional impregnation with melt at $t = 900\text{ °C}$ [87]

оседает, раздавливаясь под действием веса столба верхней части образца композита.

Полученные образцы кермета TiC–Al исследовали на прочность сжатия при комнатной температуре. Типичные результаты испытаний цилиндрических образцов диаметром 24 мм и высотой 9–10 мм представлены на рис. 10.

Характер зависимости нагрузки от степени деформации керметов аналогичен алюминию и его сплавам с отличием в том, что при относительной деформации 11–16 % наблюдается появление крупных трещин в образце. Этот момент был принят за предел прочности при сжатии образца: 330–390 МПа (150–180 кН на рис. 10). Однако дальнейший рост нагрузки показывает, что образец продолжает деформироваться, сохраняя несущую способность вплоть до 500–650 МПа (250–290 кН). Это свидетельствует о значительной прочности полученных образцов TiC–Al, если учесть, что предел прочности на сжатие чистого алюминия марки А7 составляет 75 МПа [90]. По-видимому, после разрушения каркаса TiC и его диспергирования частицы TiC становятся дискретным упрочнителем алюминиевой матрицы. Режим пропитки, добавка 5 % Cu к Al и температура Al-расплава не оказывают существенного влияния на прочность сжатия полученных образцов кермета TiC–Al.

Таким образом, было подтверждено, что новый метод применения процесса СВС для синтеза ке-

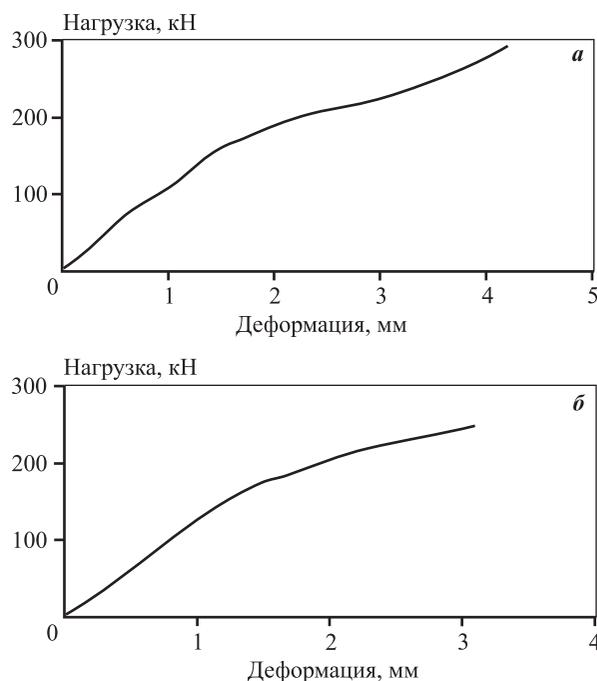


Рис. 10. Зависимость нагрузки сжатия композитов TiC–Al от перемещения плоскости нагружения

a – TiC–Al + 5%Cu, встречная пропитка при $t = 900\text{ °C}$; *б* – TiC–Al, спутная пропитка при $t = 750\text{ °C}$ [87]

Fig. 10. Dependence of TiC–Al composite compressive load on loading plane displacement

a – TiC–Al + 5%Cu, counter impregnation at $t = 900\text{ °C}$; *б* – TiC–Al, unidirectional impregnation at $t = 750\text{ °C}$ [87]

рамического пористого каркаса TiC с последующей самопроизвольной инфильтрацией предварительно приготовленным расплавом алюминия позволяет получать каркасные керметы TiC–Al с объемным содержанием карбида титана ~50 % различных габаритов без приложения внешнего давления.

Закключение

В настоящее время керметы представляют собой обширный класс керамико-металлических композиционных конструкционных и функциональных материалов, которые во многих случаях обладают уникальными свойствами и широко востребованы в виде как объемных материалов, так и покрытий. Учитывая большой спрос на эти передовые материалы, необходимо и дальше их развивать, разрабатывать новые методы получения и снижения стоимости их производства.

Среди большого числа разнообразных технологий изготовления керметов выделяются своей простотой и экономичностью способы, основанные

на применении быстропротекающих процессов самопроизвольной инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в связи с чем их развитию целесообразно уделять повышенное внимание. Одним из примеров такого развития может служить предложенный авторами настоящего обзора новый метод получения керметов на основе объединения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, что позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса без приложения избыточного давления.

Эта новая технология объединяет преимущества методов как свободной инфильтрации, так и СВС. Однако для практической реализации этих достоинств необходимо учитывать и выполнять ряд условий по обеспечению режима горения исходных компонентов с синтезом прочного керамического каркаса с однородной открытой пористостью, смачиваемости керамической и металлической фаз кермета, контролируемого растворного и химического взаимодействия фаз, полноты и глубины инфильтрации керамического каркаса расплавом металла, однородности распределения фаз, их прочной связи между собой, получения нужных геометрических размеров и сложных форм изделий, минимизирующих необходимую окончательную механическую обработку. Решающее значение для выполнения этих условий имеют обоснованный выбор исходных компонентов и правильная организация процессов СВС и самопроизвольной инфильтрации, решение проблем остаточной пористости и остаточных температурных напряжений, которые могут возникать по завершении этих интенсивных высокотемпературных процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-08-00435 и № 20-33-90056.

Acknowledgments: *The reported study was funded by RFBR, project numbers 20-08-00435 and 20-33-90056.*

Литература/References

1. Керметы. Пер. с англ. Под ред. Дж.Р. Тинккло, У.В. Крэндалла. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
Tinklepaugh J.R., Crandall W.B. Cermets. New York: Reinhold Publ., 1960.
2. *Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С., Заверуха О.В., Колина Г.К., Крыль Н.А., Кузенкова М.А., Кушталова И.П., Приходько Л.И., Сторож Б.Д.* Керметы. Киев: Наук. думка, 1985.
Kislyi P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S., Zaverukha O.V., Kulina G.K., Krylia N.A., Kuzenkova M.A., Kushталova I.P., Prikhodko L.I., Storozh B.D. Cermets. Kiev: Naukova dumka, 1985 (In Russ.).
3. Cermet Market: Global Industry Analysis 2012–2016 and Opportunity Assessment. 2017–2027. URL: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/cermet-market> (accessed: 15.11.2020).
4. *Dasgupta S., Das A.* Cermets. 2013. DOI: 10.13140/RG.2.1.1851.0480. URL: https://www.researchgate.net/publication/298313590_Cermets (accessed: 09.08.2021).
5. *Mari D.* Cermets and hardmetals. In: *Encyclopedia of materials: Science and technology*. 2-nd ed. Elsevier, 2001. P. 1118–1122. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00209-6.
6. *Mari D.* Cermets and hardmetals. In: *Reference module in materials science and materials engineering*. Elsevier Reference Collection, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02365-1.
7. *Plucknett K.* Cermets and hardmetals. *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 11. Art. 963. DOI: 10.3390/met8110963.
8. *Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А.* Твердые сплавы: Учебник. М.: МИСиС, 2019.
Panov V.S., Konyashin I.Yu., Levashov E.A., Zaitsev A.A. Hardmetals: Textbook. Moscow: MISIS, 2019 (In Russ.).
9. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide: producing, properties, application. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
10. *Климов Д.А., Мыктыбеков Б., Низовцев В.Е., Ухов П.А.* Перспективы применения наноструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов. *Труды МАИ* (Эл. журн.). 2011. No. 46. URL: <http://trudymai.ru/upload/iblock/520/perspektivy-primeneniya-nanostrukturnykh-kompozitsionnykh-materialov-na-osnove-karbidov-i-oksidov-tugoplavkikh-metallov-dlya-aviakosmicheskikh-obektov..pdf?lang=ru&issue=46> (accessed: 19.11.2020).
Klimov D. A., Myktybekov B., Nizovtsev V. E., Ukhov P. A. Prospects of application of nanostructured composite materials based on carbides and oxides of refractory metals for aerospace objects. *Trudy MAI* (Electronic journal). 2011. Iss. 46 (In Russ.).

11. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Уч. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2004.
Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.A. Technology and properties of sintered hardmetals and articles from them: Textbook for universities. Moscow: MISIS, 2004 (In Russ.).
12. Meschter P.J., Schwartz D.S. Silicide-matrix materials for high-temperature application. *JOM*. 1989. Vol. 42. No. 11. P. 52—55. DOI: 10.1007/bf03220384.
13. Nabavi A., Capozzi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. A novel method for net-shape manufacturing of chromium—chromium sulfide cermets. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. No. 23. P. 8095—8106. DOI: 10.1007/s10853-014-8517-4.
14. Nabavi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. Mechanical properties of chromium—chromium sulfide cermets fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. No. 9. P. 3434—3446. DOI: 10.1007/s10853-015-8902-7.
15. Hammann T., Johnson R., Riyad M.F., Gupta S. Effect of Ti_3SiC_2 particulates on the mechanical and tribological behavior of Sn matrix composites. In: *Advanced processing and manufacturing technologies for nanostructured and multifunctional materials II*. 2016. P. 65—74. DOI: 10.1002/9781119211662.ch8.
16. Amini Sh., Strock C.W., Li W. Chemistry based methods of manufacture for MAXMET composite powders: Pat. No. 2020/0003125 A1 (US). 2020.
17. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
18. MAX phases: Microstructure, properties, and applications (Ed. by I.-M. (J.) Low, Ya. Zhou). New York: Nova, 2012.
19. Hanaor D.A.H., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Kararman, Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. No. 672. P. 247—256. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.073.
20. Dmitruk A., Naplocha K., Zak A., Strojny-Nedza A., Dieringa H., Kainer K.-U. Development of pore-free Ti—Si—C MAX/Al—Si MMC composite materials manufactured by squeeze casting infiltration. *J. Mater. Eng. Perform.* 2019. Vol 28. No. 10. P. 6248—6257. DOI: 10.1007/s11665-019-04390-8.
21. Ngai T. L., Zheng W., Li Yu. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu— Ti_3SiC_2 metal matrix composite. *Progr. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23. Iss. 1. P. 70—76. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.01.011.
22. Dang W., Ren S., Zhou J., Yu Y., Li Z., Wang L. Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti_3SiC_2 . *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 8. P. 9972—9980. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.099.
23. Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь—карбосилицид титана». *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 4. С. 60—67. DOI: 10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.
Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation into the structure formation and properties of materials in the copper—titanium silicon carbide system. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 6. P. 649—655. DOI: 10.3103/S1067821217060074.
24. Zhang R., Feng K., Meng J., Su B., Ren Sh., Hai W. Synthesis and characterization of spark plasma sintered Ti_3SiC_2/Pb composites. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 9. Pt. A. P. 10380—10386. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.013.
25. Zhang R., Feng K., Meng J., Liu F., Ren S., Hai W., Zhang A. Tribological behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2/Pb composites sliding against Ni-based alloys at elevated temperatures. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 6. P. 7107—7117. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.099.
26. Anazi F.A., Ghosh S., Dunnigan R., Gupta S. Synthesis and tribological behavior of novel Ag- and Bi-based composites reinforced with Ti_3SiC_2 . *Wear*. Vol. 376—377. Pt. B. 2017. P. 1074—1083. DOI: 10.1016/j.wear.2017.01.107.
27. Yang K., Ma H., Zhao W., Li Xi., Liu H. Investigation of the preparation and tribological behavior of a frictional interface covered with sinusoidal microchannels containing SnAgCu and Ti_3SiC_2 . *Tribol. Int.* 2020. Vol. 150. Art. 106368. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106368.
28. Материаловедение: Уч. для вузов. Под ред. Б.Н. Арзамасова. 8-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
Materials Science: Textbook for universities (Ed. by B.N. Arzamasov). Moscow: Bauman Moscow Technical University, 2008 (In Russ.).
29. Композиционные материалы: Справочник. Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наук. думка, 1985.
Composite materials: Reference book (Ed. by D.M. Karpinos). Kiev: Naukova Dumka, 1985 (In Russ.).
30. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986.
Tuchinskii L.I. Composite materials obtained by impregnation. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
31. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: Строение, получение, применение. Новосибирск: НГТУ, 2002.

- Bataev A.A., Bataev V.A.* Composite materials: structure, fabrication, application. Novosibirsk: NSTU, 2002 (In Russ.).
32. *Kainer K.U.* Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering. Weinheim: WILEY-VCH, 2006.
 33. *Binner J., Chang H., Higginson R.* Processing of ceramic-metal interpenetrating composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 837–842. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.034.
 34. *Campbell F.C.* Structural composite materials. Ohio: ASM International, 2010.
 35. *Cuevas A.C., Becerril E.B., Martinez M.S., Ruiz J.L.* Metal matrix composites: wetting and infiltration. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-91854-9.
 36. *Zheng Y., Wang S., You M., Tan H., Xiong W.* Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 92. No. 1. P. 64–70. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.031.
 37. *Zhang H., Yan D., Tang S.* Preparation and properties of ultra-fine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering. *Rare Metals.* 2010. Vol. 29. No. 5. P. 528–532. DOI: 10.1007/s12598-010-0162-8.
 38. *Kumar R., Chaubey A.K., Maity T., Prashanth K.G.* Mechanical and tribological properties of Al₂O₃–TiC composite fabricated by spark plasma sintering process with metallic (Ni, Nb) binders. *Metals.* 2018. Vol. 8. No. 1. P. 50. DOI: 10.3390/met8010050.
 39. *Suryanarayana C., Al-Aqeeli N.* Mechanically alloyed nanocomposites. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 383–502. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
 40. *Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзханов А.Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
 41. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
 42. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
 43. *Muscat D., Drew Robin A.L.* Modeling the infiltration kinetics of molten aluminium into porous titanium carbide. *Metal. Mater. Trans. A.* 1994. Vol. 25A. P. 2357–2361.
 44. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface forces. Springer, Softcover reprint of the original (1st ed.). 2013.
 45. *Рязанов С.А.* Способ изготовления лигатур на основе алюминия: Пат. No. 2190682 (РФ). 2002.
Ryazanov S.A. A method of manufacturing master alloys based on aluminum. Pat. No. 2190682 (RF). 2002 (In Russ.).
 46. *Cong X.-S., Shen P., Wang Y., Jiang Q.* Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al–Si alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 317. P. 140–146. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.055.
 47. *Waheed M.S., Salih A.I.* Wettability of Al₂O₃ by aluminum and Al–Mg alloys. *Eng. Tech. J.* 2010. Vol. 28. No. 9. P. 1771–1777.
 48. *Киффер Р., Шварцкопф П.* Твердые сплавы. Пер. с нем. М.: Металлургиздат, 1957.
Kieffer R., Schwarzkopf P. Cemented carbides. New-York: Macmillan, 1960.
 49. *Adebisi A.A.* Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Autom. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471–480. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.8.0038.
 50. *Ajay Kumar P., Rohatgi P., Weiss D.* 50 Years of foundry-produced metal matrix composites and future opportunities. *Int. J. Metalcast.* 2020. Vol. 14. P. 291–317. DOI: 10.1007/s40962-019-00375-4.
 51. *An Q., X. Cong X., Shen P., Jiang Q.* Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 784. P. 1212–1220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.138.
 52. *Saravan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordova C., Louis E.* Effects of nitrogen on the surface tension of pure aluminum at high temperatures. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. P. 965–970.
 53. *Sepulveda P., Binner J.G.P.* Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerization of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2059–2066. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00024-2.
 54. *Mao X.* Processing of ceramic foams. In: *Recent advances in porous ceramics* (Ed. by Uday M. Basheer Al-Naib). 2018. IntechOpen. P. 31–47. DOI: 10.5772/intechopen.71006.
 55. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al–TiC

- (обзор). *Загот. пр-ва в машиностроении*. 2008. No. 11. С. 44—53.
- Mikheev R.S., Chernyshova T.A. Discretely reinforced composite materials of the Al—TiC system (review). *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyeni*. 2008. No. 11. P. 44—53 (In Russ.).
56. Contreras A., Bedolla E., Perez R. Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al—Mg alloys. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 985—994. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.034.
 57. Contreras A. Wetting of TiC by Al—Cu alloys and interfacial characterization. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 311. P. 159—170. DOI: 10/1016/j.jcis.2007.02/041.
 58. Leon C.A., Lopez V.H., Bedolla E., Drew R.A.L. Wettability of TiC by commercial aluminum alloys. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 3509—3514.
 59. Contreras A., Albitzer A., Bedolla E., Perez R. Processing and characterization of Al—Cu and Al—Mg base composites reinforced with TiC. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. No. 9. P. 767—775. DOI: 10.1002/ADEM.200400102.
 60. Xiaomeng F., Yin X., Wang L., Greil P., Travitzky N. Synthesis of Ti₃SiC₂-based materials by reactive melt infiltration. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 1—7. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2014.02.006.
 61. Bo-Lin H., Yue-Feng Zh. Microstructure and properties of TiC/Ni₃Al composites prepared by pressureless melt infiltration with porous TiC/Ni₃Al preforms. *Mater. Manuf. Process.* 2011. Vol. 26. P. 586—591. DOI: 10.1080/10426910903229339.
 62. Dey A., Pandey K.M. Magnesium metal matrix composites: A review. *Rev Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 42. P. 58—67.
 63. Amini S., Ni C., Barsoum M.W. Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti₂AlC/nanocrystalline Mg-matrix composite. *Comp. Sci. Tech.* 2009. Vol. 69. Iss. 3-4. P. 414—420. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.007.
 64. Amini S., Barsoum M.W. On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. Iss. 16-17. P. 3707—3718. DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.073.
 65. Zhang Y., Sun Zh., Zhou Ya. Cu/Ti₃SiC₂ composite: a new electrofriction material. *Mater. Res. Innov.* 1998. Vol. 3. No. 2. P. 80—84. DOI: 10.1007/s100190050129.
 66. Rohatgi P.K., Xiang Ch., Gupta N. Aqueous corrosion of metal matrix composites. Corrosion behavior of lead-free copper/graphite particle composites. In: *Reference module in materials science and materials engineering, comprehensive composite materials II*. 2018. Vol. 4. P. 287—312. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09985-9.
 67. Frage N., Froumin N., Dariel M.P. Wetting of TiC by non-reactive liquid metals. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 237—245. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00349-4.
 68. Aizenshtein M., Froumin N., Nafman O., Frage N. Wetting and spontaneous infiltration: the case study of TaC/(Au, Al and Cu) compared to TiC/Cu. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 133. Art. 012020. DOI: 10.1088/1757-899X/133/1/012020.
 69. Lu J.R., Zhou Y., Zheng Y., Li H.Y., Li S.B. Interface structure and wetting behaviour of Cu/Ti₃SiC₂ system. *Adv. Appl. Ceram.* 2015. Vol. 114. No. 1. P. 39—44. DOI: 10.1179/1743676114Y.0000000185.
 70. Gupta S., Barsoum M.W. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review. *Wear.* 2011. Vol. 271. P. 1878—1894. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.043.
 71. Chen G., Peng H., Silberschmidt V.V., Chan Y.C., Liu Ch., Wu F. Performance of Sn—3.0Ag—0.5Cu composite solder with TiC reinforcement: Physical properties, solderability and microstructural evolution under isothermal ageing. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 685. P. 680—689. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.245.
 72. Fu W., Song X., Tian R., Lei Yu., Long W., Zhong S., Feng J. Wettability and joining of SiC by Sn—Ti: Microstructure and mechanical properties. *J. Mater. Sci. Tech.* 2020. Vol. 40. No. 1. P. 15—23. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.040.
 73. Dezellus O., Voytovych R., Li A.P.H., Li G., Constantin F.B., Viala J.C. Wettability of Ti₃SiC₂ by Ag—Cu and Ag—Cu—Ti melts. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 2080—2084. DOI: 10.1007/s10853-009-3941-6.
 74. Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М., Мерзханов А.Г. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения. В сб.: *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 141—149.
 75. Borovinskaya I.P., Vishnyakova G.A., Maslov V.M., Merzhanov A.G. On the possibility of obtaining composite materials in the combustion regime. In: *Protsessy goreniya v khimicheskoy tekhnologii i metallurgii [Combustion processes in chemical technology and metallurgy]*. Chernogolovka: OIHF of the USSR Academy of Sciences, 1975. P. 141—149 (In Russ.).
 76. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Pitjulin A.N., Ratnikov V.I., Epishin K.L., Kvanin V.L. Method for making a composite: Pat. No. 4988480A (USA). 1991.
 77. Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 1992. Vol. 1. No. 1. P. 111—118.
 78. Yukhvid V.I. SHS-metallurgy: fundamental and applied research. *Adv. Mater. Technol.* 2016. No. 4. P. 23—34. DOI: 10.17277/amt.2016.04.pp.023-034.

78. Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах. *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. No. 2. С. 1—9.
Sanin V.N., Yukhvid V.I. Melt infiltration under the action of centrifugal force in high-temperature layer systems. *Neorganicheskie materialy*. 2005. T. 41. No. 2. P. 1—9 (In Russ.).
79. Dmitruk A., Naplocha K. Manufacturing of Al alloy matrix composite materials reinforced with MAX phases. *Arch. Foundry Eng.* 2018. Vol. 18. No. 2. P. 198—202. DOI: 10.24425/122528.
80. Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC—Al interpenetrating composites by SHS pressing. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 187—191. DOI: 10.3103/S1061386215040032.
81. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе MAX-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 6. С. 53—62. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.
Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Fabrication of aluminum—ceramic skeleton composites based on the Ti_2AlC MAX phase by SHS compaction. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 33—40. DOI: 10.3103/S1067821216010053.
82. Амосов А.П., Латухин Е.И., Луц А.Р., Тумова Ю.В., Майдан Д.А. СВС алюмокерамических композитов. В кн.: *Технологическое горение*. Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, 2018. С. 287—315. DOI 10.31857/S9785907036383000012.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Lutz R.A., Titova Yu.V., Maydan D.A. SHS of aluminum-ceramic composites. In: *Technologicheskoe gorenje: [Technological combustion]*. (Ed. by S.M. Aldoshin, M.I. Alymov). Moscow: IPKhF RAS, 2018. P. 287—315 (In Russ.).
83. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite (Cu— Ti_3SiC_2). *J. of Physics: Conf. Ser.* 2018. Vol. 1115. No. 4. Art. 042003. DOI:10.1088/1742-6596/1115/4/042003.
84. Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М. О применении СВС для получения композита Ti_3SiC_2 —Ni. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018. No. 4. С. 49—62. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-4-48-61.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M. Applying SHS for the Fabrication of the Ti_3SiC_2 —Ni Composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 5. P. 555—565. DOI: 10.3103/S1067821219050031.
85. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамики-металлических композиционных материалов: Пат. No. 2733524 (РФ). 2020.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Method of obtaining ceramic-metal composite materials: Pat. No. 2733524 (RF). 2020 (In Russ.).
86. Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P., Amosov E.A., Novikov V.A. Physical and chemical fundamentals of combustion synthesis of skeleton ceramic metal composites TiC—Al. *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2304. Art. 020013. DOI: 10.1063/5.0033883.
87. Amosov A., Amosov E., Latukhin E., Kichaev P., Umerov E. Producing TiC—Al cermet by combustion synthesis of TiC porous skeleton with spontaneous infiltration by aluminum melt. In: *Proc. 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*. 2020. P. 1057—1062. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241903.
88. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014.
89. Saravanan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordovilla C., Louis E. Surface tension of pure aluminum in argon/hydrogen and nitrogen/hydrogen atmospheres at high temperatures. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. Vol. 21. P. 309—311.
90. Davis J.R. Aluminum and aluminum alloys. ASM, 1993.

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА ИВАНА ФЕДОРОВИЧА ХУДЯКОВА (25.11.1921–11.04.1988)

Иван Федорович Худяков родился 25.11.1921 в г. Верхний Уфалей Челябинской обл. После окончания в 1938 г. школы поступил в Уральский политехнический институт (УПИ) им. С.М. Кирова (ныне – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ)) на кафедру металлургии тяжелых цветных металлов, где получил высшее металлургическое образование.

В самом начале Великой Отечественной войны он добровольцем ушел на фронт. Удостоен ряда боевых наград. Вернувшись в институт после тяжелого ранения в 1942 г., он в 1949 г. после получения диплома остается на кафедре, работая инженером, ассистентом, затем доцентом (1953 г.).

В период 1954–1956 гг. И.Ф. Худяков работал преподавателем в Шеньянском политехническом институте (Китай). За подготовку квалифицированных специалистов-металлургов для дружественного государства удостоен награды «За доблестный труд».

После кончины основателя и первого заведующего кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов металлургического факультета УПИ академика АН КазССР Василия Ивановича Смирнова (1970 г.) Иван Федорович принимает на себя этот ответственный пост.

Под его руководством переоборудованы учебные и исследовательские лаборатории по пиро- и гидрометаллургии, внедрены инструментальные методы анализа, вычислительная техника. В этот период усилилась исследовательская деятельность студентов, изобретательская активность сотрудников. Начались научно-исследовательские работы, посвященные переработке вторичного сырья, что сопровождалось написанием монографий и учебников. Вышли в свет «Гидрометаллургия меди» (Набойченко С.С., Смирнов В.И., 1974 г.), 2-е издание альтернативного курса «Металлургия меди, никеля, кобальта» (Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С., 1977 г.), «Технология вторичных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э., 1981 г.), «Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов» (Каковский И.А., Набойченко С.С., 1986 г.), «Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В., 1987 г.).

Студенты и сотрудники тех времен помнят строгий голос Ивана Федоровича, когда дело касалось выполнения служебных обязанностей на кафедре, ответственности за порученное дело в науке и особенно в подготовке студентов. Но прежде всего высокие требования он предъявлял к себе.



Научный и человеческий авторитет И.Ф. Худякова был безусловно признан и на металлургических предприятиях, и в министерских кабинетах. Многие руководители крупных заводов и научных институтов с гордостью называют его своим учителем.

За свою деятельность Иван Федорович удостоен высоких званий: заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1977 г.), лауреат премии Совета Министров СССР (1983 г.). Главной своей задачей даже в тяжелые для образования перестроечные годы он всегда считал продолжение славных традиций уральской школы металлургов-цветников и повышение качества подготовки студентов – будущего металлургических предприятий страны.

Научную и педагогическую работу И.Ф. Худяков совмещал с общественной и партийной: избирался председателем профсоюзного бюро факультета (1956–1979 гг.), секретарем парткома УПИ (1966–1969 гг.), членом бюро Кировского РК КПСС, депутатом городского совета г. Свердловска (1969–1972 гг.). Многие годы он возглавлял специализированный совет по защите диссертаций, был членом научно-технического совета Минцветмета СССР, учебно-методического совета Минвуза РСФСР, экспертного совета ВАК по металлургии, научно-технических советов ряда отраслевых институтов и предприятий, а также редколлегий журналов «Цветные металлы», «Известия вузов. Цветная металлургия» и ряда других.

Немало сил и времени Иван Федорович посвятил работе на посту проректора УПИ по научной деятельности (1969–1979 гг.). Им было подготовлено 250 инженеров, 28 кандидатов и 5 докторов технических наук, опубликовано 250 статей, 11 книг и учебников. Также он – соавтор 60 изобретений.

И.Ф. Худяков награжден орденами Трудового Красного Знамени (1969 г.), Отечественной войны I степени (1985 г.), медалями за трудовую деятельность, почетными грамотами и нагрудными знаками Минцветмета СССР, Минвуза РСФСР, ЦК ВЛКСМ, Верховного Совета РСФСР, а также районных, городских, областных партийных и советских органов. В 1977 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР». В 1983 г. он стал лауреатом премии Совмина СССР в области науки и техники, а в 2000 г. – премии Правительства РФ в сфере образования (посмертно).

Сотрудники и выпускники кафедры металлургии цветных металлов всегда будут помнить Ивана Федоровича как талантливого ученого и педагога – Учителя с большой буквы.



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

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал



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

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

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

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП»

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

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

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

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



Известия вузов

Цветная Металлургия

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

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



Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

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

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

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

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

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru