

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

2022 Том 28 № 5

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

2022 Vol. 28 № 5



Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 5

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 5 2022

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) 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.

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

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

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@isis.ru

Интернет: <http://cvmetsis.ru>

Ведущий редактор: Кудинова А.А.

Выпускающий редактор: Соснина О.В.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,75

Подписано в печать 14.10.2022 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», 2022 г.

Учредитель

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4. <http://www.misis.ru>

Издатель

ООО «Калвис»

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

Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Редакционная коллегия

Ананьев М.В. — 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

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск

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

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

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

Салищев Г.А. — докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

Сизяков В.М. — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, 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

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

Vol. 28, № 5

2022

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.

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, NUST «MISIS», Leninskiy pr., 4g, Moscow, 119049 Russia

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

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Kudinova A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

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 10,75

Signed print 14.10.2022

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

Founder

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: NUST «MISIS», Leninskiy pr. 4, Moscow, 119049 Russia

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

Publisher

LLC «Kalvis»

Actual address: off. 405, Leninskiy pr., 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 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 Center, 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 (MITH), Moscow, Russia

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

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

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

Louzuine 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

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

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

Salishchev G.A. — Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2022

Содержание

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.
Обоснование эффективности флотации
в условиях нагрева смачивающих пленок

Металлургия цветных металлов

- 19 Лобанов В.Г., Колмачихина О.Б., Польшгалов С.Э.,
Хабидулина Р.Э., Соколов Л.В.
Особенности присутствия благородных металлов
в клинкере цинкового производства

Обработка металлов давлением

- 26 Алехина В.К., Глушченков В.А., Гречников Ф.В.
Деформирующие устройства с силоприводом
из материала с эффектом памяти формы
Конструкторские решения, порядок расчета
и проектирования
- 36 Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И., Гундеров Д.В.,
Аксенов Д.А., Рааб А.Г.
Конечно-элементный анализ напряженно-
деформированного состояния очага деформации
заготовки из УМЗ Ti GRADE 4, подвергнутой
безабразивной ультразвуковой финишной обработке

Литейное производство

- 46 Прусов Е.С., Деев В.Б., Аборкин А.В.,
Панфилов А.А., Киреев А.В.
Формирование структуры и фазового состава
литых алюмоматричных композитов
при многократных переплавах
- 55 Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В.,
Заславская О.М.
Новые технологические решения при изготовлении
термохимически стойких керамических форм
для литья титановых сплавов

Металловедение и термическая обработка

- 66 Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Башкиров Е.А.,
Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А.
Самораспространяющийся высокотемпературный
синтез гетерофазных материалов
в системе Zr–Mo–Si–B
Кинетика, механизм горения и структурирования
- 78 Дубинский С.М., Баранова А.П., Браиловский В.
Влияние режимов нагрева и охлаждения
на изотермическое $\beta \rightarrow \omega$ превращение
в сплаве Ti–22Nb–6Zr

Хроника

- 85 Памяти Владимира Ивановича Никитина

Contents

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E.
Rationale for efficiency of flotation in the conditions
of wetting film heating

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 19 Lobanov V.G., Kolmachikhina O.B., Polygalov S.E.,
Khabibulina R.E., Sokolov L.V.
Features of the presence of precious metals
in the zinc production clinker

Pressure Treatment of Metals

- 26 Alekhina V.K., Glushchenkov V.A., Grechnikov F.V.
Deforming devices with a power drive made
of a shape memory material
Design solutions, calculation
and design procedure
- 36 Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Gunderov D.V.,
Aksenov D.A., Raab A.G.
Finite element analysis of stress-strain state
of the deformation zone of a UFG Ti Grade 4
workpiece subjected to abrasive-free ultrasonic
finishing

Foundry

- 46 Prusov E.S., Deev V.B., Aborkin A.V.,
Panfilov A.A., Kireev A.V.
Structure and phase composition formation
of cast aluminum matrix composites during
multiple remelting
- 55 Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V.,
Zaslavskaya O.M.
New process solutions in the manufacture
of thermochemically resistant ceramic molds
for casting titanium alloys

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 66 Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Bashkirov E.A.,
Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A.
Self-propagating high-temperature synthesis
of heterophase materials in the Zr–Mo–Si–B system
Kinetics and mechanisms of combustion
and structure formation
- 78 Dubinskiy S.M., Baranova A.P., Brailovski V.
Influence of heating and cooling routes
on the isothermal $\beta \rightarrow \omega$ transition
in Ti–22Nb–6Zr alloy

Chronicle

- 85 In memory of Vladimir Ivanovich Nikitin

Обоснование эффективности флотации в условиях нагрева смачивающих пленок

© 2022 г. С.И. Евдокимов, Т.Е. Герасименко

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

Статья поступила в редакцию 08.04.2021 г., доработана 03.05.2022 г., подписана в печать 06.05.2022 г.

Аннотация: При исследовании агрегативной устойчивости дисперсных систем методом седиментоволюметрии нарушение структуры воды в области контакта вызывает образование нанопузырьков, коалесценция которых приводит к появлению силы гидрофобного притяжения. Изменение агрегативной устойчивости водных дисперсий частиц может объясняться тем, что в межфазный зазор между поверхностями частиц затруднено втекание молекул воды с высоким потенциалом взаимодействия с молекулами среды и нарушен отток молекул воды с высокой интенсивностью взаимодействия с твердой поверхностью. Избыточное осмотическое давление между гидрофильными поверхностями вызывает их гидрофильное отталкивание, а избыточное осмотическое давление окружающей воды (пониженное осмотическое давление между поверхностями) — гидрофобное притяжение поверхностей. Для изменения результата флотации достаточно подвести тепловой поток к слою жидкости наноразмерной толщины, в пределах которого локализовано действие сил структурного происхождения, определяющих устойчивость смачивающих пленок. Для повышения температуры в межфазном зазоре между частицей и пузырьком за счет теплоты конденсации водяного пара предложено применять в качестве газа при флотации смесь воздуха с горячим водяным паром. Разработанный способ флотации апробирован при флотации золотосодержащих руд. Рациональный расход пара, определенный по результатам факторного эксперимента, составляет $10,7 \cdot 10^{-3}$ кг/(с·м²) при расходе ксантогената 1,74 г/т. В операции основной флотации использован струйный способ построения схемы, предусматривающий объединение исходного питания и черного концентрата. В сравнении с флотацией руд по фабричной схеме выход концентрата, направляемого на гидрометаллургическую переработку, на 23,4 отн.% меньше при сохранении достигнутого уровня извлечения золота.

Ключевые слова: золотосодержащая руда, флотация, смачивающие пленки, устойчивость, силы структурного происхождения, температурная зависимость, извлечение, выход концентрата.

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

Герасименко Т.Е. — канд. техн. наук, нач.-к отдела интеллектуальной собственности СКГМИ. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

Для цитирования: Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е. Обоснование эффективности флотации в условиях нагрева смачивающих пленок. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 4–18.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-4-18.

Rationale for efficiency of flotation in the conditions of wetting film heating

S.I. Evdokimov, T.E. Gerasimenko

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

Received 08.04.2021, revised 03.05.2022, accepted for publication 06.05.2022

Abstract: When studying the aggregative stability of dispersed systems by sediment volumetry, nanobubbles are formed due to water structure imperfections in the contact area, and the coalescence of nanobubbles results in a hydrophobic attraction force. Changes in the aggregative stability of aqueous dispersions of particles can be explained as follows: water molecules with a high potential of interaction with medium molecules are difficult to flow into the interfacial gap between particle surfaces, and the outflow of water molecules with a high intensity of interaction with a solid surface is impaired. Excessive osmotic pressure between hydrophilic surfaces causes their hydrophilic repulsion, and excessive osmotic pressure of the surrounding water (reduced osmotic pressure between surfaces) causes hydrophobic attraction of the surfaces. To change the result of flotation, it is sufficient to bring the heat flow to a thin liquid layer of nanoscale thickness with the action of forces of structural origin localized inside, which determine the stability of wetting films. To increase the temperature in the interfacial gap between the

particle and the bubble due to the heat of water vapor condensation, it is proposed to use a mixture of air with hot water vapor as a gas during flotation. The developed flotation method was tested in the flotation of gold-bearing ores. The rational vapor consumption determined based on the factorial experiment results is $10.7 \cdot 10^{-3}$ kg/(s·m²) at a xanthate consumption of 1.74 g/t. The rougher flotation operation used a jet method of flotation circuit design, which provides for the combination of the initial feed and the rough concentrate. In comparison with ore flotation according to the factory scheme, the yield of concentrate sent for hydrometallurgical processing is 23.4 rel.% less while maintaining the gold recovery level achieved.

Keywords: gold ore, flotation, wetting films, stability, forces of structural origin, temperature dependence, recovery, concentrate yield.

Evdokimov S.I. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of mineral processing of the North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University) (362048, Russia, Republic of North Ossetia-Alania, Vladikavkaz, Dovatora pr., 43). E-mail: eva-ser@mail.ru.

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

For citation: Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Rationale for efficiency of flotation in the conditions of wetting film heating. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 4–18 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-4-18.

Введение

Золото в современных экономических системах является надежным финансовым активом ведущих государств, составной частью их золотовалютного резерва, необходимым ресурсным компонентом для таких отраслей, как электроника и телекоммуникации, приборостроение и здравоохранение.

Стабильное наращивание производства золота из минерального сырья позволило России войти в тройку крупнейших стран — продуцентов драгоценного металла.

Золотодобывающие компании наращивали объем добычи руд за счет вовлечения в эксплуатацию месторождений руд с легко извлекаемыми формами золота. Эта наиболее инвестиционно-привлекательная часть фонда недр ими практически полностью освоена. Характерной технологической особенностью перерабатываемых в настоящее время золотосодержащих руд является «упорность» заключенного в них золота — пониженная растворимость в цианиде без предварительной подготовки металла. Причиной упорности золота является его тонкая вкрапленность в арсенопирите, пирите и других сульфидных минералах, что затрудняет доступ выщелачивающего раствора.

В России наиболее крупными месторождениями руд с упорными формами золота являются первичные руды Олимпиадинского месторождения, золотосульфидные руды Майского месторождения, руды месторождений Сухой Лог и др.; за рубежом — Barrick Goldstrike, Barrick Mercur, Cortez, Newmont, Carlin (США), Hillgrove (Австралия), Masraes (Новая Зеландия) и др.

Переработка руд с упорными формами золота включает выделение из них методами гравитации и флотации концентратов, в которых матрицы сульфидов с тонковкрапленным золотом вскрывают термохимическим, автоклавным или бактериальным окислением, цианированием (Олимпиадинское, Суздальское, Амурский ГМК, Кокпатас и др.).

Удельные капитальные затраты на 1 т флотоконцентрата, получаемого по схеме «бактериальное выщелачивание — сорбционное цианирование», составляют ~17 тыс. руб., операционные затраты с учетом затрат на аффинаж — около 21 тыс. руб. (~580 руб./г золота); первые затраты для схемы «автоклавное окисление — сорбционное цианирование» более чем в 2 раза выше (~38 тыс. руб.), вторые — около 20 тыс. руб. (~560 руб./г золота) [1].

Из приведенных экономических показателей указанных технологий следует, что при небольшом количестве получаемого золота капитальные затраты и эксплуатационные расходы не окупаются в приемлемые для инвестора сроки. С целью получения положительного экономического результата, повышения рентабельности производства актуальным является снижение количества концентрата (при сохранении достигнутого уровня извлечения), направляемого на дорогостоящую гидрометаллургическую переработку для разрушения кристаллической решетки сульфидных минералов.

Основным методом переработки руд с золотом, вкрапленным в сульфиды, и неконтрастных по

смачиваемости (с небольшой разницей в скорости флотации разделяемых минералов) остается флотация.

Для повышения эффективности разделения минералов флотацией оказывают воздействие на все три фазы флотационной пульпы: твердую (например, микроволновой обработкой [2], комплексобразующими аминами [3], физической формой сорбции собирателя [4], высокоэнергетическими электронами [5], высоковольтными наносекундными импульсами [6], разрядно-импульсной обработкой [7]), жидкую (в частности, изменением температуры пульпы [8]) и газовую (например, аэрозолем керосина [9]).

При флотации устойчивость смачивающих пленок может быть изменена путем повышения температуры: в условиях внезапного контакта холодной воды с пузырьком, заполненным горячим водяным паром, в зону контакта частицы с пузырьком может поступить >2200 кДж/кг в виде теплоты конденсации пара [10, 11].

Данная работа направлена на получение экспериментального доказательства и теоретического обоснования возможности получения технологического эффекта от применения при флотации золотосодержащих руд смеси воздуха с горячим водяным паром — термонагруженных пузырьков.

Объект и методы исследования

В лабораторных условиях исследовательские испытания режима флотации паровоздушной смесью проведены на пробе руды Олимпиадинского месторождения.

Указанная проба руды относится к упорным золотомышьяковым рудам. Основными рудными минералами являются пирротин, пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит и антимонит. Сульфиды (в первую очередь арсенопирит, пирротин и антимонит) тонко взаимно прорастают, а также присутствуют в виде тончайших выделений во вмещающих породах. Нерудные минералы представлены кварцем, кальцитом, слюдами (серицит, биотит).

Золото в руде в основном тонко ассоциировано с сульфидами: при измельчении руд до 65–95 % кл. –74 мкм с сульфидами ассоциировано 59,30–62,08 % металла. Одновременно 31,91–32,8 % золота находится в цианируемой форме и 1,74–1,9 % Au связано с оксидами железа и карбонатами. В порообразующих минералах при грубом

измельчении руд (65 % кл. –74 мкм) остается тонко вкрапленным 6,89 % золота; при уменьшении крупности измельченного продукта (до 85–95 % кл. –74 мкм) содержание золота в порообразующих минералах снижается до 3,55–4,37 %.

Зерна золота раскатаны в тонкие пластинки с разорванными контурами. Основная масса зерен имеет округлые, вытянутые, каплевидные, неправильные формы с причудливыми различными ответвлениями и изгибами. При большом увеличении видно, что поверхность золота шероховатая, пористая, с элементами техногенного воздействия (вмятины на поверхности), на поверхности отдельных зерен золотин наблюдаются пленки гидроксидов железа (золото «в рубашке»). По цвету выделяются две основные разновидности золота: золотисто-желтое, ассоциирующееся главным образом с кварцем, и соломенно-желтое. Золото первой разновидности более высокой пробы — от 790 до 895 ед. Соломенно-желтое золото имеет разные оттенки и пробу от 769 до 806 ед.

Силы в контакте между частицами в дисперсной системе исследовали методом седиментолюметрии [12].

Объем (высота) образуемого при седиментационном разрушении дисперсной системы осадка зависит от сил в контактах между частицами [12, 13]. Если в процессе седиментации силы прилипания между частицами меньше сил отталкивания, то они сохраняют свою индивидуальность до тех пор, пока не займут среди частиц, уже упакованных в плотный осадок небольшого объема ($V_s \rightarrow \min$), место, отвечающее минимуму потенциальной энергии. При значительных силах прилипания частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором оказались при соударении впервые, и образуют ажурные агрегаты, из которых формируется осадок большого объема ($V_s \rightarrow \max$).

Разработан прибор (рис. 1), в котором две емкости, заполненные суспензией, соединены длинной трубкой небольшого диаметра. По аналогии с песочными часами, в рабочем положении прибора частицы из верхней емкости по трубке оседают в нижней (накопительной) емкости. Таким образом, осадок начинает формироваться в нижней емкости, вытесняя из нее жидкую среду в верхнюю емкость; образование осадка после заполнения накопительной емкости заканчивается в выходящей из нее узкой трубке. По аналогии измерения темпе-

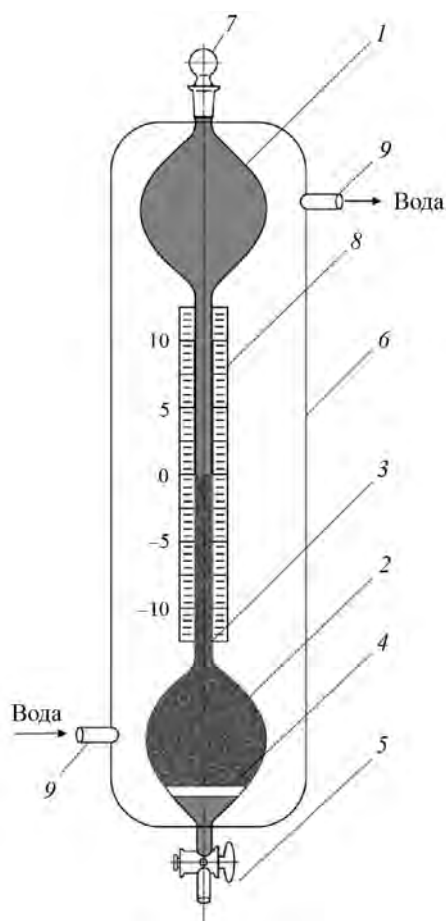


Рис. 1. Прибор для измерения объема осадка

1, 2 — емкости; 3 — трубка небольшого диаметра; 4 — фильтр Шотта № 4 с двухходовым стеклянным краном 5; 6 — термостатирующая рубашка с тубусами 9; 7 — притертая пробка; 8 — миллиметровая шкала

Fig. 1. Sediment volume meter

1, 2 — containers; 3 — small-diameter tube; 4 — Schott Filter No. 4 with a two-way glass valve 5; 6 — tubulated thermostatic jacket 9; 7 — ground-glass stopper; 8 — millimeter scale

ратуры по положению мениска ртути в капилляре при изменении объема ртути в баллончике, изменение положения столбика осадка в узкой измерительной трубочке пропорционально изменению сил в контактах между большим числом частиц в накопительной емкости.

Загрузку прибора дисперсной фазой осуществляют через верхнюю емкость 1 с притертой пробкой 7, а удаление дисперсионной среды — через фильтр Шотта № 4 с двухходовым стеклянным краном 5 в нижней емкости. Для поворота на 180° и фиксации прибора в рабочем вертикальном положении емкостью 2 вниз существует поворотный механизм с электрическим приводом. Прибор

снабжен системой термостатирования, что позволяет исследовать формирование осадка при различной температуре.

Пьезокварц Светлинского месторождения с плотностью 2,65 г/см³ использовали в виде порошка, полученного сухим измельчением в фарфоровой мельнице. Для удаления примесей металлов порошок после размола нагревали в течение 6 ч в 10 %-ной серной кислоте с последующей промывкой дистиллированной водой до полного исчезновения (по реакции на хлорид бария) ионов SO₄²⁻. Органические примеси удаляли кипячением в концентрированной азотной кислоте с повторной промывкой дистиллированной водой до электропроводности фильтрата, равной электропроводности используемой для промывки воды (не более 5·10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹). Обработанные порошки подвергали фракционированию в дистиллированной воде по методу восходящего потока с последующим дополнительным отмучиванием в цилиндрах.

Гидрофобные поверхности моделировали порошком тефлона Ф-4 (Ф-4ПН) плотностью не более 2,26 г·см⁻³; исследуемые фракции кварца крупностью 7–10 мкм имели в воде обычные одномодальные кривые распределения частиц по размерам.

Подготовка воды к эксперименту заключалась в кипячении бидистиллята (электропроводность 1,14 мкСм/см) в течение 1,5 ч и последующем вакуумировании (вакуум ≥133·10⁻³ Па). Бидистиллят 3 раза замораживали (при температуре –40 °С) и плавил (t = 20±24 °С) под вакуумом.

Контрольные измерения объема осадка выполняли при достижения физико-химического равновесия в системе, при котором получались воспроизводимые значения величины объема осадка.

Оптические исследования выполнены с применением поляризационного микроскопа «Leica DM 2700P» (Leica Microsystems, Германия). Для изучения минералогического состава использован оптический стереомикроскоп «Olympus» модели SZ51 (Япония). Рентгеноспектральный микроанализ минералов осуществляли с помощью электронно-зондового микроанализатора EPMA-1720/1720H (Shimadzu, Япония). Содержание золота определяли пробирным концентрированием благородных металлов в свинцовый сплав и пробирно-атомно-абсорбционным методом.

Обоснование новой схемы и режима флотации

С ростом содержания ценного компонента его извлечение из руд увеличивается (рис. 2).

В существующих схемах, исходя из примерного равенства концентраций полезного компонента, продукты разделения из последующих операций флотации направляют в предыдущие. В том числе сходное питание в операции основной флотации смешивают с хвостами I перечистки и концентратом контрольной флотации. Такое смешение продуктов позволяет повысить содержание извлекаемого компонента в операции основной флотации и доизвлечь ценный компонент из промпродуктов.

Однако при таком смешении в операции основной флотации объединяются продукты, одинаковые по вещественному составу (концентрации ценного компонента, минеральному составу и т.д.), но разные по способности к разделению. В результате потери ценного компонента возрастают за счет уменьшения величины отношения скоростей флотации разделяемых компонентов, появления распределения минералов по флотационным свойствам.

Следовательно, разделяемые флотацией смеси характеризуются энтропией смеси и энтропией, связанной с неоднородностью свойств разделения, и при стремлении последней к минимуму крутизна в рабочей точке сепарационной характеристики операции основной флотации увеличивается.

В работе с целью повышения содержания золота при одновременном увеличении контрастности материала по флотируемости в обороте используют выделенный из части руды черновой концентрат, который смешивают с исходным питанием в операции основной флотации.

Формирование материала с высоким уровнем обогатимости дополняют режимом флотации, при котором аэрацию пульпы осуществляют паровоздушной смесью, получаемой смешением воздуха с горячим ($>104^\circ\text{C}$) водяным паром.

При флотации паровоздушной смесью основным физическим эффектом является нагрев воды в граничном слое пузырьков за счет теплоты конденсации водяного пара [10, 11].

Свойства воды на границе раздела фаз газ—жидкость (например, пониженная плотность воды, ориентация диполей воды параллельно поверхности, 25 % свободных ОН-групп в нарушенной сетке Н-связей и т.д.) и твердой гидрофобной поверхности одинаковы, и это позволяет считать пузырек воздуха типично гидрофобной частицей [14—16]. При утончении пленок до толщин h , при которых перекрываются граничные слои с измененной, по сравнению с объемом жидкости, структурой, в пленке появляется структурная слагающая расклинивающего давления $\Pi_s(h)$ [17, 18]. Ее частным случаем является гидрофобное взаимодействие частиц, приводящее к их агрегации [19—23], в том числе при гидрофобизации золота ксантогенатом [24—26]. Силы отталкивания при утончении прослоек между частицами с гидрофильными поверх-

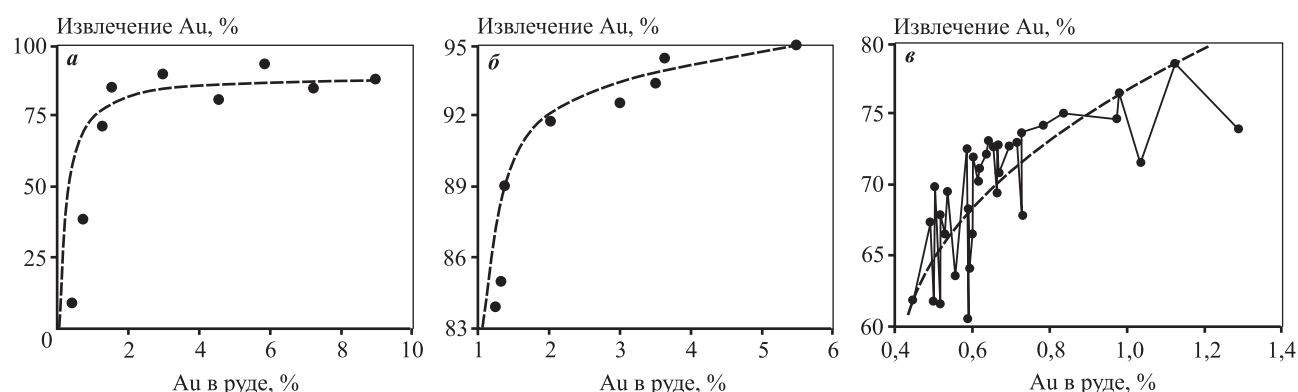


Рис. 2. Влияние содержания золота на его извлечение из руд трех золоторудных месторождений

a — Березняковское, *б* — Наталка, *в* — Селигдар

Fig. 2. Effect of gold content on its recovery from ores at three gold ore fields

a — Bereznyakovskoe, *б* — Natalka, *в* — Seligdar

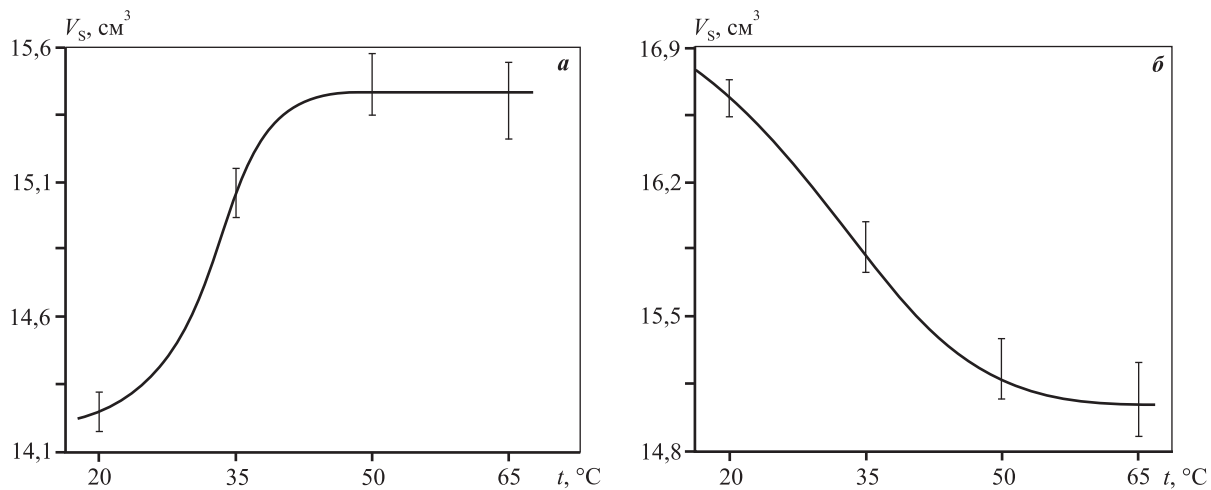


Рис. 3. Объем осадка как функция температуры суспензии
 а – гидрофобные частицы, б – гидрофильные

Fig. 3. Sediment volume as a function of suspension temperature
 а – hydrophobic particles, б – hydrophilic particles

ностями были названы гидрофильными взаимодействиями [27–29].

Установлено, что гидрофобные частицы тефлона при кинетическом разрушении его водных суспензий формируют осадок, объем которого увеличивается с ростом температуры (рис. 3, а). Наоборот, гидрофильные частицы кварца при повышении температуры упаковываются в плотные осадки небольшого объема (рис. 3, б).

В узких зазорах между гидрофобными поверхностями кривые фазового равновесия смещаются по сравнению с кривыми для объема жидкости таким образом, что система переходит в метастабильное состояние и нуклеация растворенного газа становится вероятной. Нанопузырьки могут образовываться также из-за локальных градиентов давления и температуры, конвекции и т.д.

Увеличение объема осадка может быть результатом объединения гидрофобных частиц в ажурный каркас с участием нанопузырьков [30–35]. Появление в дисперсной системе газовой фазы связано с переходом от устойчивого гомогенного смачивания (в режиме Венцеля–Дерягина [36]) к метастабильному смачиванию (в режиме Касси–Бакстера [37]) с захватом воздуха в шероховатой структуре гидрофобной поверхности твердого тела (рис. 4).

При смачивании исходят из положения, что скорость скольжения жидкости вдоль твердой поверхности (u_s) (рис. 5) пропорциональна танген-

циальной силе, действующей на единицу поверхности площади твердого тела [38]:

$$u_s = b \frac{\partial u}{\partial z}.$$

Здесь $b = h_g(\eta/\eta_g - 1)$ — длина скольжения жидкости вдоль твердой поверхности при скорости сдвига $\partial u/\partial z$ и толщине газового слоя h_g ; η , η_g — вязкость жидкости и газа соответственно.

Проскальзывание жидкости (увеличение потока по сравнению с ожидаемым при выполнении условия прилипания) вдоль гидрофобной поверхности ($b \rightarrow \infty$, $\partial u_s/\partial z \rightarrow 0$) по пристенному газожидкостному слою с пониженной вязкостью (η_g) способствует агрегации частиц. Связывание воды гидрофильной поверхностью вызывает увеличение поверхностной вязкости и выполнение условия прилипания ($b \rightarrow 0$, $u_s \rightarrow 0$), что оказывает сопротивление сближению частиц.

Можно предположить, что собственно структурная компонента расклинивающего давления $\Pi_s(h)$ существует только в отсутствие газовой фазы в дисперсной системе [39, 40] (в том числе при флотации [20, 25, 41]) и связана с различным действием гидрофобных и гидрофильных частиц на структуру и свойства граничных слоев воды [42, 43].

В рамках модели [17, 44] в непосредственной близости от гидрофильной поверхности, где электрический потенциал велик, нормально ориентированные диполи прочно связаны нескомпен-

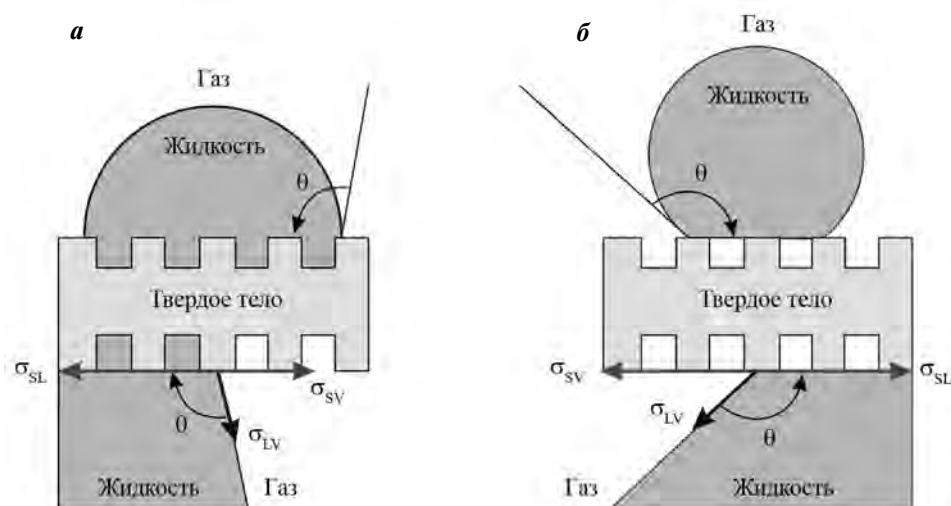


Рис. 4. Схема смачивания водой гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностей

Fig. 4. Diagram of hydrophilic (a) and hydrophobic (b) surface wetting with water

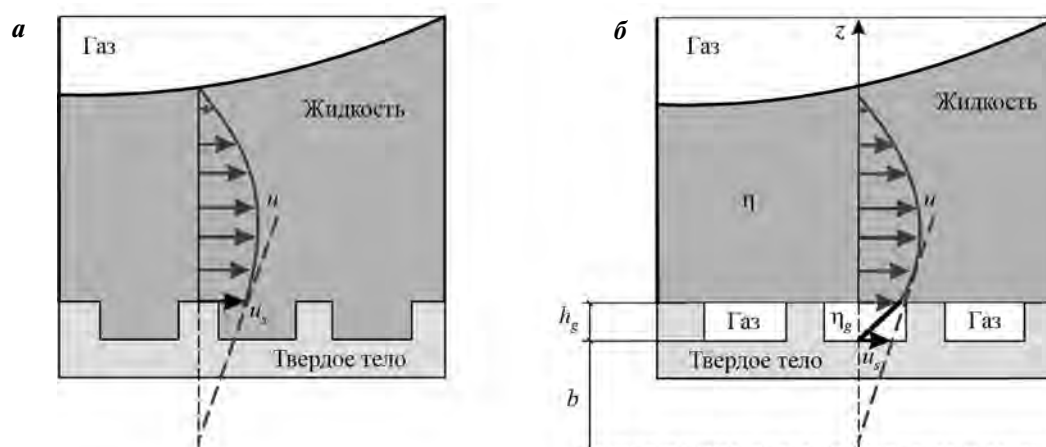


Рис. 5. Схема скольжения жидкости вдоль гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностей с проскальзыванием

Fig. 5. Diagram of liquid sliding along hydrophilic (a) and hydrophobic (b) surface with slip

сированными зарядами на твердой поверхности. Между этим слоем и невозмущенным раствором (объемной фазой) существует переходный (так называемый «подплавленный») слой с меньшей степенью упорядоченности и нарушенными межмолекулярными связями. Хотя вблизи гидрофобных поверхностей или углеводородных радикалов молекул ПАВ диполи воды прочно связаны в льдоподобную структуру (с ориентацией диполей параллельно поверхности) [13, 43, 45, 46], все же слоя неупорядоченно расположенных молекул здесь нет.

Связанное с перекрытием «подплавленных» слоев воды повышенной плотности изменение

свободной энергии $dF = dH - TdS$ приводит к положительному значению составляющей расклинивающего давления $\Pi = (\partial F / \partial H) > 0$ — действию сил гидрофильного отталкивания ($\Pi_s(h) > 0$). Льдоподобная структура имеет ажурный квазикаркас, порожденный сеткой водородных связей, и более низкую плотность, что при сближении гидрофобных частиц приводит к отрицательному значению составляющей расклинивающего давления $\Pi = (\partial F / \partial H) < 0$ — действию сил гидрофобного притяжения ($\Pi_s(h) < 0$).

Силы структурного взаимодействия относят к «не-ДЛФО»-силам [46–48].

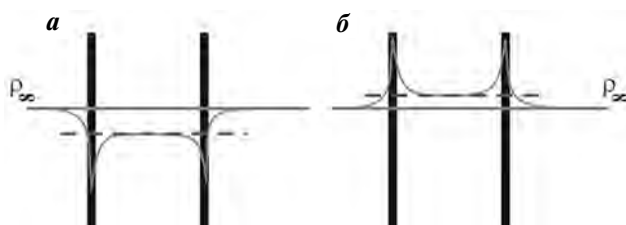


Рис. 6. Схема понижения плотности воды вблизи гидрофобной поверхности (*а*) и ее повышения вблизи гидрофильной поверхности (*б*) по отношению к объемной плотности ρ_∞

Fig. 6. Diagram of water density lowering near hydrophobic surface (*a*) and its rising near hydrophilic surface (*b*) relative to bulk density ρ_∞

Таким образом, увеличение при повышении температуры объема осадка, формируемого при кинетическом разрушении водной дисперсной системы гидрофобных частиц тефлона, может рассматриваться как сумма вкладов от выделения нанопузырьков газа и сил гидрофобного притяжения. Плотная упаковка гидрофильных частиц кварца с уменьшением седиментационного объема есть результат действия сил гидрофильного отталкивания.

Механизм действия сил структурного происхождения можно свести к действию осмотического давления [49]. Молекулы воды в гидрофобном зазоре имеют высокий потенциал взаимодействия с молекулами в объеме среды [43, 45]: плотность воды в зазоре понижена за счет оттока молекул воды в объем среды и тангенциальной ориентации диполей воды (рис. 6, *а*) [43, 45].

Наоборот, за счет высокого потенциала взаимодействия между гидрофильными телами и молекулами воды плотность воды в зазоре повышена (рис. 6, *б*) [43, 45, 49] из-за втягивания в него молекул воды из объема среды. В граничных слоях вода имеет структуру из нормально ориентированных к гидрофильной поверхности диполей воды.

Таким образом, межфазный зазор между телами является «полупроницаемой» мембраной: в зазор затруднено втекание молекул воды с высоким потенциалом взаимодействия с молекулами среды и осложнен отток молекул воды с высокой интенсивностью взаимодействия с твердой поверхностью.

Избыточное осмотическое давление между гидрофильными поверхностями вызывает их гидро-

фильное отталкивание, а избыточное осмотическое давление окружающей воды (пониженное осмотическое давление (декомпрессия) между поверхностями) — гидрофобное притяжение поверхностей.

Вследствие стабилизации модифицированной структуры присутствием твердой поверхности ее разрушение при повышении температуры идет менее интенсивно, чем в объеме. В результате свободная энергия поверхностной структуры убывает с ростом температуры медленнее, чем объемной, что является причиной роста сил структурного происхождения. Это позволяет связать увеличение объема осадка при повышении температуры с ростом сил гидрофобного притяжения в контактах между гидрофобными поверхностями (см. рис. 3, *а*) и уменьшение объема осадка — с ростом сил гидрофильного отталкивания в контактах между гидрофильными частицами (см. рис. 3, *б*).

Силы между частицами при толщине прослойки h аппроксимируются уравнением для структурной составляющей расклинивающего давления [17, 45]:

$$P_s(h) = \pm K \exp(-h/\lambda),$$

в котором параметр K , характеризующий величину сил, отрицателен в случае сил гидрофобного притяжения и положителен при действии между частицами сил гидрофильного отталкивания.

Значения параметра λ , характеризующего дальное действие поверхностных сил, определяются толщиной слоев воды, структура которых изменена под действием твердой поверхности [17, 45]. В силу направленности водородных связей, изменения в структуре воды передаются от слоя к слою на расстояние порядка 0,1—1,0 мкм от поверхности [45, 50].

При флотации высокая величина межфазной энергии газ—жидкость (72 мДж/м²) позволяет рассматривать поверхность пузырьков, заполненных газами, как очень гидрофобную, а их коалесценцию — как результат гидрофобного взаимодействия поверхностей с измененной структурой воды в граничном слое жидкости.

Таким образом, с целью сокращения затрат на теплоноситель (с учетом газосодержания в пульпе — в 5—7 раз) можно перейти к повышению температуры в разделяющем частицу и пузырек слое жидкости, в пределах которого локализовано дей-

ствие поверхностных сил. Поставленная цель достигается путем смешения воздуха, используемого для аэрации пульпы, с водяным паром при температуре насыщения 104 °С [10, 11].

Результаты флотации новым способом и их обсуждение

Для определения целесообразности выделения свободного золота в цикле измельчения—классификации проведен GRG-тест при последовательном понижении крупности питания центробежного концентратора в 3 стадии.

Для проведения GRG-теста пробу руды массой 50 кг измельчили до крупности 100 % класса –800 мкм в лабораторной мельнице полусаморазмельчения размером $D \times L = 700 \times 230$ мм и с нагрузкой 600 г/мин подавали в чашу концентратора «Knelson KCMD3» (диаметр чаши 75 мм) при расходе оживающей воды 1,8 л/мин и давлении 20 кПа. На следующих двух этапах GRG-теста золото извлекали из хвостов предыдущих операций центробежного обогащения после измельчения до крупности 85 и 95 % класса –74 мкм. Сепарацию выполняли с уменьшением нагрузки по исходному питанию до 480 и 240 г/мин и понижении давления оживающей воды до 10 кПа.

Всего в тяжелую фракцию центробежной сепарации извлечено 23,56 % золота (табл. 1).

С учетом результатов GRG-теста (табл. 1), извлечение золота из пробы руды осуществляли по гравитационно-флотационной схеме обогащения (рис. 7).

Проведены исследования по определению рационального числа стадий извлечения золота из пробы руды методом гравитации. При извлечении золота из пробы руды в одну стадию сравнивали показатели, полученные при использовании в ка-

честве основного аппарата отсадочной машины и центробежного концентратора (интенсивность центробежного поля 60g); в обоих случаях черновой концентрат доводили на концентрационном столе (табл. 2).

Установлено, что при примерно равном извлечении золота выход тяжелой фракции при использовании отсадочной машины приблизительно в 1,8 раза больше, чем при обогащении руды на центробежном концентраторе.

При извлечении руды в две стадии (с получением продуктов измельчения крупностью соответственно 40,3 и 85,7 % кл. –74 мкм) и стадийном извлечении золота на концентрационном столе (типа 30А-КЦМ) извлечение золота в гравеоцентрикат составляет 20,08 %; тяжелые фракции аппаратов объединяли и совместно перечисляли на концентрационном столе СКЛ2 (табл. 3).

Следует иметь в виду, что при гидрометаллургической переработке концентратов гравитации и флотации суммарное извлечение золота тем выше, чем больше металла с гравитационным концентратом поступит на интенсивное цианирование.

Золото из хвостов гравитации извлекали методом флотации. С применением схемы и реагентного режима, рекомендуемого для обогащения руд [35], из пробы руды в концентрат, содержащий 65,08 г/т золота при выходе 4,01 %, извлечено 85,01 % металла.

Для повышения достигнутых технологических показателей в операции основной флотации Au-I использовали паровоздушную смесь. Для определения рационального расхода пара и ксантогената реализован композиционный план для двух факторов (табл. 4).

В качестве функции отклика выбрана разница между извлечением золота в черновой концентрат (%) и его выходом (%).

Таблица 1. Результаты GRG-теста

Table 1. GRG test results

Наименование продукта	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
Концентрат 1 (–2,0 мм)	0,407	47,45	8,08
Концентрат 2 (–0,5 мм)	0,397	60,74	10,09
Концентрат 3 (–0,16 мм)	0,416	30,97	5,39
Объединенный концентрат	1,22	46,15	23,56
Хвосты гравитации	98,78	1,85	76,44
Итого: руда по балансу (по анализу)	100,0	2,39/(2,64±0,5)	100,0

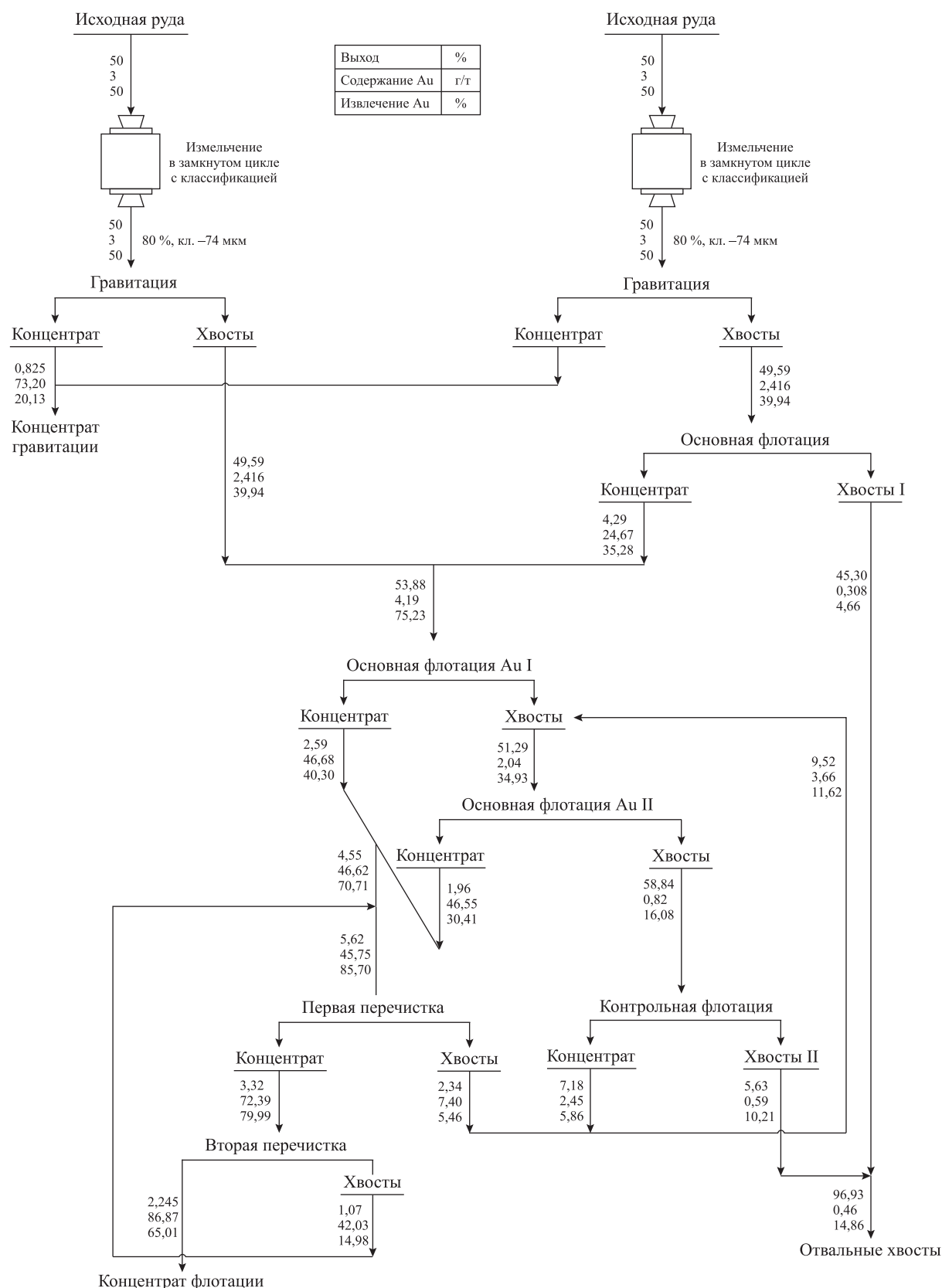


Рис. 7. Рекомендуемая качественно-количественная схема обогащения руд

Fig. 7. Recommended qualitative and quantitative ore processing flow sheet

Таблица 2. Результаты извлечения золота методом гравитации в одну стадию

Table 2. Results of gold recovery by gravity in one stage

Наименование продукта	Выход, %		Содержание Au, г/т		Извлечение Au, %	
Обогащение на отсадочной машине с доводкой на концентрационном столе						
I концентрат гравитации	0,05	1,01	370,37	49,47	6,43	17,35
II концентрат гравитации	0,96		32,76		10,92	
Промпродукт	9,74		1,26		4,26	
Хвосты гравитации	89,25		2,39		74,13	
Исходная руда	100,0		2,88		100,0	
Обогащение на центробежном концентраторе с доводкой на концентрационном столе						
I концентрат гравитации	0,03	0,56	640,22	85,84	7,14	17,87
II концентрат гравитации	0,53		54,46		10,73	
Промпродукт	4,51		1,54		2,58	
Хвосты гравитации	94,93		2,25		79,55	
Исходная руда	100,0		2,69		100,0	

Таблица 3. Результаты извлечения золота методом гравитации в две стадии

Table 3. Results of gold recovery by gravity in two stages

Наименование продукта	Выход, %		Содержание Au, г/т		Извлечение Au, %	
Обогащение на отсадочной машине и центробежном концентраторе с доводкой на концентрационном столе						
I концентрат гравитации	0,71	0,83	75,50	72,58	17,87	20,08
II концентрат гравитации	0,12		55,25		2,21	
Хвосты гравитации	99,17		2,42		79,92	
Исходная руда	100,0		3,00		100,0	

Таблица 4. Граничные условия (уровни) независимых переменных

Table 4. Boundary conditions (levels) of independent variables

Параметр планирования	Фактор (X_i)	
	Расход пара, кг/(с·м ²) X_1	Расход ксантогената, г/т X_2
Основной уровень (X_0)	$10,7 \cdot 10^{-3}$	2,0
Интервал варьирования (ΔX_i)	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,5
Интервал варьирования, % от основного уровня	25,2	25,0
Верхний уровень ($+X_i$)	$13,4 \cdot 10^{-3}$	2,5
Нижний уровень ($-X_i$)	$8,0 \cdot 10^{-3}$	1,5

Таблица 5. План для двух факторов и результаты опытов

Table 5. Plan for two factors and results of experiments

Номер опыта	Кодированное значение исследуемого фактора					Экспериментальное значение функции отклика				Расчетное значение функции отклика
	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2	Y_1	Y_2	Y_3	$\bar{Y}_3$	Y_p
1	+1	+1	+1	+1	+1	41,57	37,90	39,30	39,59	39,55
2	-1	+1	+1	+1	-1	58,00	59,35	59,77	59,04	58,95
3	+1	-1	+1	+1	-1	60,14	60,52	63,09	61,25	61,23
4	-1	-1	+1	+1	+1	54,41	52,03	53,58	53,34	55,07
5	+1	0	+1	0	0	53,77	55,10	54,78	54,55	54,63
6	-1	0	+1	0	0	60,01	60,91	62,29	61,07	61,25
7	0	+1	0	+1	0	57,24	56,12	53,35	55,57	55,71
8	0	-1	0	+1	0	64,07	65,07	64,33	64,49	64,61
9	0	0	0	0	0	63,89	64,14	65,86	64,63	64,40

Результаты флотации паровоздушной смесью приведены в табл. 5.

В результате математической обработки данных табл. 5 получено уравнение регрессии в кодовых переменных:

$$Y = 64,40 - 3,31X_1 - 4,45X_2 - 6,46X_1^2 - 4,24X_2^2 - 6,39X_1X_2. \quad (1)$$

Все коэффициенты уравнения регрессии значимы, так как их абсолютные величины больше доверительных интервалов, построенных с использованием t -критерия Стьюдента при уровне значимости 0,05.

Отношение остаточной дисперсии $s_{\text{ост}}^2 = 1,92$ к дисперсии воспроизводимости $s_b^2 = 1,73$ равно $F_p = 1,11$. Для числа степеней свободы в числителе $f_1 = 3$, в знаменателе $f_2 = 18$ и $P = 95$ %-ной доверительной вероятности табличное значение критерия Фишера $F_T = 3,2$. Следовательно, модель адекватна.

После канонического преобразования получено уравнение регрессии в канонической форме:

$$Y_s = 65,56 - 8,73Z_1^2 - 1,97Z_2^2. \quad (2)$$

Знаки коэффициентов канонического уравнения (2) показывают, что факторная функция представляет собой эллиптический параболоид с максимумом в определенной точке. Эллипс вытянут по оси X_2 . Используя формулу перехода меж-

ду кодированными и натуральными значениями факторов, определим этот максимум:

$$X_{1s} = 0,00534 \text{ и } X_{2s} = -0,529. \quad (3)$$

По формуле перехода между кодированными и натуральными значениями факторов получаем рациональный расход пара — $x_1 = 10,7 \cdot 10^{-3}$ кг/(с·м²) и расход ксантогената — $x_2 = 1,74$ г/т. Точка максимума принадлежит той области факторного пространства, где проводили эксперименты.

Рекомендуемая качественно-количественная схема флотации руд, полученная по результатам флотации в условиях, моделирующих замкнутый цикл, приведена на рис. 7. Опыт состоял из 6 заворотов промежуточных продуктов, при которых была достигнута стабилизация содержания золота в отвальных хвостах.

В концентрат извлечено 85,14 % золота (в том числе 20,13 % — в концентрат гравитации); при выходе концентрата 3,07 % в нем содержится 83,20 г/т золота.

Из сравнения достигнутых показателей обогащения руд (рис. 7) с ранее полученными [27, 28] следует, что применение разработанной технологии позволяет при достигнутом уровне извлечения золота уменьшить выход концентрата, направляемого на гидрометаллургическую переработку, на $[(4,01 - 3,07)/4,01] \cdot 100 = 23,4$ отн. %.

Заключение

В данной работе устойчивость водных микро-дисперсий к агрегации оценивали методом седименто-волюметрии с использованием разработанного прибора. Установлено, что при повышении температуры агрегативная устойчивость дисперсных систем с гидрофобными частицами дисперсной фазы уменьшается, а с гидрофильными частицами — увеличивается. Разная направленность температурной зависимости дисперсных систем частиц, отличающихся поверхностными свойствами, свидетельствует о том, что температура является значимым фактором в процессах их селективной флотации.

Для изменения результата флотации достаточно подвести тепловой поток к тонкому слою жидкости наноразмерной толщины, в пределах которого локализовано ориентирующее действие твердой поверхности.

Для повышения температуры в межфазном зазоре между частицей и пузырьком предложено использовать теплоту конденсации водяного пара. С этой целью в качестве газовой фазы при флотации применяют смесь воздуха с горячим водяным паром.

Разработанный способ флотации апробирован при флотации золотосодержащих руд.

В операции основной флотации использован струйный способ построения схемы, предусматривающий объединение исходного питания и черного концентрата.

Рациональный расход пара, определенный методом математического планирования эксперимента, составляет $10,7 \cdot 10^{-3}$ кг/(с·м²) при расходе ксантогената 1,74 г/т.

Выход концентрата, направляемого на гидрометаллургическую переработку, при использовании разработанной технологической схемы и режима флотации в сравнении с флотацией руд по фабричной технологии на 23,4 отн.% меньше при сохранении достигнутого уровня извлечения металла.

Литература/References

1. Сидоров И.А. Разработка технологии извлечения золота из упорных золотых концентратов на основе процесса сверхтонкого помола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск: Иркутский нац. иссл. техн. ун-т, 2018.
2. Александрова Т.Н., Афанасова А.В., Александров А.В. Применение микроволновой обработки для снижения степени упорности углеродистых концентратов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2020. No. 1. С. 148—154.
3. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Анализ комплексообразующих и адсорбционных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации золотосодержащих руд. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2020. No. 2. С. 121—127.
4. Гаврилова Т.Г., Кондратьев С.А. Влияние физической формы сорбции собирателя на активацию флотации сфалерита. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2020. No. 3. С. 131—143.
5. Хуайфа В., Бочкарев Г.Р., Ростовец В.И., Вейгельт Ю.П., Лу Шоуци. Интенсификация обогащения полиметаллических сульфидных руд высокоэнергетическими электронами. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2002. No. 5. С. 96—103.
6. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Чантурия Е.Л., Хабарова И.А., Копорулина Е.В., Анашкина Н.Е. Модификация структурно-химических и технологических свойств минералов редких металлов при воздействии высоковольтных наносекундных им-

Sidorov I.A. Development of technology for extracting gold from refractory gold concentrates based on the process of ultrafine grinding: Abstract of the dissertation ... Cand. techn. sci. Irkutsk: Irkutskii natsional'nyi issledovatel'skii tekhnicheskii universitet, 2018 (In Russ.).

Aleksandrova T.N., Afanasova A.V., Aleksandrov A.V. The use of microwave treatment to reduce the degree of persistence of carbonaceous concentrates. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2020. No. 1. P. 148—154 (In Russ.).

Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Analysis of the complexing and adsorption properties of dithiocarbamates based on cyclic and aliphatic amines for the flotation of gold-bearing ores. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2020. No. 2. P. 121—127 (In Russ.).

Gavrilova T.G., Kondratiev S.A. Influence of the physical form of sorption of the collector on the activation of sphalerite flotation. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2020. No. 3. P. 131—143 (In Russ.).

Xuwaifa V., Bochkarev G.R., Rostovtsev V.I., Veigel't Yu.P., Lu Shoutsu. Intensification of enrichment of polymetallic sulfide ores with high-energy electrons. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2002. No. 5. P. 96—103 (In Russ.).

Chanturiya V.A., Bunin I.Z., Ryzantseva M.V., Chanturiya E.L., Habarova I.A., Koporulina E.V., Anashkina N.E. Modification of structural-chemical and technological properties of rare metal minerals under the action of high-voltage nanosecond im-

- пульсов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2017. No. 4. С. 117—134.
- Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Chanturiya E.L., Khabarova I.A., Kaporulina E.V., Anashkina N.E. Modification of the structural-chemical and technological properties of rare metal minerals under the influence of high-voltage nanosecond pulses. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2017. No. 4. P. 117—134 (In Russ.).
7. Алгебраистова Н.К., Бурдакова Е.А., Романченко А.С., Маркова А.С., Колотушкин Д.М., Антонов А.В. Исследование влияния разрядно-импульсной обработки на структурно-химические свойства сульфидных минералов и их флотуруемость. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2017. No. 4. С. 145—152.
 - Algebraistova N.K., Burdakova E.A., Romanchenko A.S., Markova A.S., Kolotushkin D.M., Antonov A.V. Investigation of the influence of discharge-pulse processing on the structural and chemical properties of sulfide minerals and their floatability. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2017. No. 4. P. 145—152 (In Russ.).
 8. Albrecht T.W.S., Addai-Mensah J., Fornasiero D. Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 146. P. 15—22.
 9. Xu T., Sun C.-B. Aerosol flotation of low-grade refractory molybdenum ores. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012. Vol. 19. No. 12. P. 1069—1076.
 10. Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е. Комбинированная гравитационно-флотационная технология обогащения техногенных россыпей золота. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 4. С. 4—15.
 - Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Combined gravity-flotation technology for enrichment of technogenic gold placers. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 4. P. 4—15 (In Russ.).
 11. Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е. Схема и режим флотации для извлечения золота из упорных руд. *Вестн. Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова*. 2021. Т. 19. No. 3. С. 24—36.
 - Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Scheme and flotation regime for extracting gold from refractory ores. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova*. 2021. Vol. 19. No. 3. P. 24—36 (In Russ.).
 12. Пчелин В.А. О моделировании гидрофобных взаимодействий. *Коллоид. журн.* 1972. Т. 34. Вып. 5. С. 783—787.
 - Pchelin V.A. On modeling hydrophobic interactions. *Kolloidnyi zhurnal*. 1972. Vol. 34. Iss. 5. P. 783—787 (In Russ.).
 13. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем. *Успехи химии*. 2007. Т. 73. No. 1. С. 39—62.
 - Uriev N.B. Physical and chemical dynamics of disperse systems. *Uspekhi khimii*. 2007. Vol. 73. No. 1. P. 39—62 (In Russ.).
 14. Лу Шоу-Цзы. О роли гидрофобного взаимодействия во флотации и флокуляции. *Коллоид. журн.* 1990. Т. 52. No. 5. С. 858—864.
 - Lu Shou-Tszy. On the role of hydrophobic interaction in flotation and flocculation. *Kolloidnyi zhurnal*. 1990. Vol. 52. No. 5. P. 858—864 (In Russ.).
 15. Чураев Н.В., Соболев В.Д. Вклад структурных сил в смачивание поверхности кварца растворами электролита. *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. No. 2. С. 278—285.
 - Churaev N.V., Sobolev V.D. Contribution of structural forces to the wetting of the quartz surface by electrolyte solutions. *Kolloidnyi zhurnal*. 2000. Vol. 62. No. 2. P. 278—285 (In Russ.).
 16. Чураев Н.В., Соболев В.Д. Прогноз условий смачивания на основе изотерм расклинивающего давления. Компьютерные расчеты. *Коллоид. журн.* 1995. Т. 57. No. 6. С. 888—896.
 - Churaev N.V., Sobolev V.D. Prediction of wetting conditions based on disjoining pressure isotherms. Computer calculations. *Kolloidnyi zhurnal*. 1995. Vol. 57. No. 6. P. 888—896 (In Russ.).
 17. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
 - Deryagin B.V., Churaev N.V. Wetting membrane. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
 18. Smith A.M., Borkovec M., Trefalt G. Forces between solid surfaces in aqueous electrolyte solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 275. P. 102078.
 19. Skvarla J. Hydrophobic interaction between macroscopic and microscopic surfaces. Unification using surface thermodynamics. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 91. Iss. 3. P. 335—390.
 20. Gillies G., Kappl M., Butt H.-J. Direct measurements of particle-bubble interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 114-115. P. 165—172.
 21. Xie L., Wang J., Lu Q., Hu W., Yang D., Qiao C., Peng X., Peng Q., Wang T., Sun W., Lin Q., Zhang H., Zeng H. Surface interaction mechanisms in mineral flotation. Fundamentals, measurements, and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. Vol. 295. P. 102491.
 22. Hu P., Liang L. The role of hydrophobic interaction in the heterocoagulation between coal and quartz particles. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 154. P. 106421.
 23. Mishchuk N.A. The model of hydrophobic attraction in the

- framework of classical DLVO forces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 168. Iss. 1–2. P. 149–166.
24. Li Z., Yoon R.-H. AFM force measurements between gold and silver surface treated in ethyl xanthate solutions: Effect of applied potentials. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36–38. P. 126–131.
 25. Wang J., Yoon R.-H., Morris J. AFM surface force measurements conducted between gold surface treated in xanthate solutions. *Int. J. Miner. Process.* 2013. Vol. 122. P. 13–21.
 26. Pan L., Yoon R.-H. Measurement of hydrophobic forces in thin liquid films of water between bubbles and xanthate-treated gold surfaces. *Miner. Eng.* 2016. Vol. 98. P. 240–250.
 27. Sedev R., Exerova D. DLVO and non-DLVO surfaces in foam films from amphiphilic block copolymers. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 83. Iss. 1–3. P. 111–136.
 28. Liu S., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Understanding the hetero-aggregation mechanism among sulfide and oxide mineral particles driven by bifunctional surfactants: Intensification flotation of oxide minerals. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 169. P. 106928.
 29. Krasowska M., Malysa K. Wetting films in attachment of the colloid bubble. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 134–135. P. 138–150.
 30. Theodorakis P.E., Che Z. Surface nanobubbles: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 272. P. 101995.
 31. Nguyen A.V., Nalaskowski J., Miller J.D., Butt H.-J. Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy. *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 72. Iss. 1–4. P. 215–225.
 32. Attard P. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 104. Iss. 1–3. P. 75–91.
 33. Simonsen A.C., Hansen P.L., Klösgen B. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Iss. 1. P. 291–299.
 34. Hampton M.A., Nguyen A.V. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 154. Iss. 1–2. P. 30–55.
 35. Li Z., Yoon R.-H. AFM force measurements between gold and silver surfaces treated in ethyl xanthate solutions: Effect of applied potentials. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36–38. P. 126–131.
 36. Ejenstam L., Ovaskainen L., Rodriguez-Meizoso I., Wagberg L., Pan J., Swerin A., Claesson P.M. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection — The AKD example. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 412. P. 56–64.
 37. Zhu J., Zangari G., Reed M.L. Three-phase contact force equilibrium of liquid drops at hydrophilic and superhydrophobic surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 404. P. 179–182.
 38. Belyaev A.V., Vinogradova O.I. Effective slip in pressure-driven flow past super-hydrophobic stripes. *J. Fluid Mech.* 2010. Vol. 652. P. 489–499.
 39. Liu S., Xie L., Liu G., Zhong H., Zeng H. Understanding the hetero-aggregation mechanism among sulfide and oxide mineral particles driven by bifunctional surfactants: Intensification flotation of oxide minerals. *Miner. Eng.* 2021. Vol. 169. P. 106928.
 40. Hu P., Liang L. The role of hydrophobic interaction in the heterocoagulation between coal and quartz particles. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 154. P. 106421.
 41. Huang K., Yoon R.-H. Control of bubble ζ -potentials to improve the kinetics of bubble-particle interactions. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 151. P. 106295.
 42. Gunko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Novza A.A., Chuiko A.A., Leboda R., Turov A.V. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 118. Iss. 1–3. P. 125–172.
 43. Miller J.D., Wang X., Jin J., Shrimali K. Interfacial water structure and the wetting of mineral surfaces. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 156. P. 62–68.
 44. Drost-Hansen W. Structure of water near solid interfaces. *J. Ind. Eng. Chem.* 1969. Vol. 61. No. 11. P. 10–47.
 45. Чупаев H.B. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений. *Успехи химии.* 2004. Т. 73. No. 1. С. 26–38.
 - Churaev N.V. Surface forces and physical chemistry of surface phenomena. *Uspekhi khimii.* 2004. Vol. 73. No. 1. P. 26–38 (In Russ.).
 46. Boinovich L., Emelyanenko A. Wetting and surface forces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 165. Iss. 2. P. 60–69.
 47. Xie L., Wang J., Lu Q., Hu W., Yang D., Qiao C., Peng X., Peng Q., Wang T., Su W., Liu Q., Zhang H., Zeng H. Surface interaction mechanisms in mineral flotation: Fundamentals, measurements, and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. Vol. 295. P. 102491.
 48. Smith A.M., Borkovec M., Trefalt G. Forces between solid surfaces in aqueous electrolyte solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 275. P. 102078.
 49. Ролдугин В.И. О едином механизме действия поверхностных сил различной природы. *Коллоидный журнал.* 2015. Т. 77. No. 2. С. 214–218.
 - Roldugin V.I. On the unified mechanism of action of surface forces of various nature. *Kolloidnyi zhurnal.* 2015. Vol. 77. No. 2. P. 214–218 (In Russ.).
 50. Zheng J.-M., Chin W.-C., Khijniak E., Pollack G.H. Surfaces and interfacial water: Evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 127. Iss. 1. P. 19–27.

Особенности присутствия благородных металлов в клинкере цинкового производства

© 2022 г. В.Г. Лобанов, О.Б. Колмачихина, С.Э. Полыгалов, Р.Э. Хабибулина, Л.В. Соколов

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

Статья поступила в редакцию 30.11.2021 г., доработана 03.02.2021 г., подписана в печать 07.02.2021 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности нахождения форм золота в техногенном сырье — лежалом клинкере цинкового производства Беловского цинкового завода (г. Белово, Кемеровской обл.). Беловский завод работал в период с 1930 по 2003 г. на цинковых концентратах Салаирского ГОКа. После остановки предприятия отвалы клинкера были складированы на промплощадке завода и неоднократно подвергались промывке кислотными растворами для выделения меди. Подобная форма хранения и выщелачивания привела к трансформации форм благородных металлов, находящихся в клинкере, что в настоящее время затрудняет извлечение золота. Содержание золота в клинкере находится на уровне 2–3 г/т, что делает извлечение золота рентабельным. Наличие в клинкере углерода затрудняет использование известных методов как аналитического обнаружения золота, так и его извлечения. Предложен метод для определения форм нахождения и содержания золота с учетом того, что оно может присутствовать в виде свободного мелкого золота, а также тонковкрапленного в железо и его оксиды, в сульфидные фазы, кварцево-силикатную часть клинкера и углистую фазу. Показано, что в зависимости от условий хранения и предыдущей кислотной обработки меняются формы нахождения золота в клинкере, что влияет на выбор технологической схемы переработки материала. Доля золота, доступного для выщелачивания, составляет не менее 40 %. Повышенная ассоциативность золота с угольной (флотоактивной) фазой и сорбционная активность угля вносят существенные помехи в исследования свойств форм золота в клинкере, что требует предварительного удаления углерода.

Ключевые слова: клинкер цинкового производства, отвал, выщелачивание, золото, анализ, минеральные формы.

Лобанов В.Г. — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Колмачихина О.Б. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru.

Полыгалов С.Э. — ассистент кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru.

Хабибулина Р.Э. — аспирант кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: khabibulina.ucheba@mail.ru.

Соколов Л.В. — студент кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: levsha45@yandex.ru.

Для цитирования: Лобанов В.Г., Колмачихина О.Б., Полыгалов С.Э., Хабибулина Р.Э., Соколов Л.В. Особенности присутствия благородных металлов в клинкере цинкового производства. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 5. С. 19–25. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-19-25.

Features of the presence of precious metals in the zinc production clinker

V.G. Lobanov, O.B. Kolmachikhina, S.E. Polygalov, R.E. Khabibulina, L.V. Sokolov

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 30.11.2021, revised 03.02.2021, accepted for publication 07.02.2021

Abstract: The paper considers the features of gold deportments in technogenic raw materials — aged clinker of zinc production at the Belovsky zinc plant (Belovo, Kemerovo Region). The Belovsky plant operated from 1930 to 2003 using zinc concentrates from the Salaisky ore mining and processing plant. After the plant shutdown, clinker dumps were stored at the plant's mill site and were repeatedly washed with acidic solutions to isolate copper. This form of storage and leaching led to the transformation of precious metal deportments in clinker, which currently makes it difficult to extract gold. The gold content in clinker is at the level of 2–3 g/t, which makes gold recovery profitable. The presence of carbon in clinker complicates the use of known methods of both analytical detection of gold and its recovery. A method is proposed for determining the deportment and content of gold taking into account the fact that gold may be present in the form of free fine gold, as well as gold finely disseminated in iron and its oxides, in sulfide phases, in the quartz-silicate part of clinker and in the carbonaceous phase. It was

shown that gold deportments in clinker change depending on the storage conditions and preceding acid treatment, and this affects the choice of the material processing flow chart. The share of gold available for leaching is at least 40 %. The increased associativity of gold with the coal (flotation-active) phase and the sorption activity of coal significantly interfere with the study into the properties of gold deportments in clinker, which requires preliminary carbon removal.

Keywords: aged clinker of zinc production, dump, leaching, gold, analysis, mineral deportments.

Lobanov V.G. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of non-ferrous metals (MNFМ), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Kolmachikhina O.B. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru.

Polygalov S.E. — assistant lecturer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru.

Khabibulina R.E. — graduate student, Department of MNFM, UrFU. E-mail: khabibulina.uchebo@mail.ru.

Sokolov L.V. — student, Department of MNFM, UrFU. E-mail: levsha45@yandex.ru.

For citation: Lobanov V.G., Kolmachikhina O.B., Polygalov S.E., Khabibulina R.E., Sokolov L.V. Features of the presence of precious metals in the zinc production clinker. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 19–25 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-19-25.

Введение

Клинкер — сложный продукт вельцевания цинковых кеков, который содержит цинк, медь, благородные металлы и значительное количество Fe_2O_3 (порядка 24—30 %). Кроме того, в клинкере остается углерод, добавляемый при вельцевании в качестве восстанавливающего агента, а также SiO_2 , Al_2O_3 и другие соединения. Наличие железа затрудняет переработку клинкера как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими методами. В настоящее время основной способ переработки клинкера — плавка с медной сульфидной шихтой. В этом случае медь и благородные металлы переходят в штейновую фазу, а выделение благородных металлов в отдельный продукт (шлам) происходит только на завершающей стадии производства меди — электролитическом рафинировании. Получение же чистых металлов требует отдельной технологической цепочки переработки шламов. Прочие способы переработки клинкера, в том числе с применением методов физического обогащения (магнитная сепарация, обогащение в тяжелых суспензиях и др.) прошли только лабораторные и полупромышленные испытания [1]. В настоящее время в России клинкер текущего производства Челябинского цинкового завода перерабатывают на медеплавильных предприятиях УГМК и РМК и имеются отвалы клинкера остановленных заводов — Беловского цинкового (г. Белово, Кемеровская обл.) и «Электроцинк» (г. Владикавказ).

Беловский цинковый завод (БЦЗ) был пущен в эксплуатацию в 1930 г., когда пирометаллургиче-

ская и гидрометаллургическая технологии получения цинка имели одинаковое значение в мировом производстве этого металла. Выбор пирометаллургической технологии для БЦЗ был обусловлен отсутствием в 1930-х годах в Кузбассе необходимого количества электроэнергии для электроэкстракции цинка, а также небольшим объемом планируемого производства. Основной операцией пирометаллургической технологии была дистилляция цинка. Первоначально дистилляцию вели в муфелях, укладываемых в дистилляционную печь. Такой способ получения цинка требовал большого расхода восстановителя (кокса): 2—3 т на 1 т перерабатываемого концентрата (или 5—6 т на 1 т цинка).

Сырьевой базой нового завода стало Салаирское цинковое месторождение (рудник № 2), на котором в конце 1932 г. ввели в эксплуатацию свинцово-цинковую обогатительную фабрику. Салаирский ГОК вел добычу и переработку полиметаллических руд с выпуском баритового, свинцового и цинкового концентратов. Цинковый концентрат с содержанием цинка 45 % и выше отправляли на Беловский цинковый завод, который с конца 1935 г. работал исключительно на концентратах Салаира. В цинковых концентратах содержались золото и серебро.

В период 1930—1935 гг. были построены 4 дистилляционные печи, и годовой выпуск цинка достиг 12 тыс. т. В 1941—1943 гг. производство БЦЗ было реконструировано, усовершенствован процесс дистилляции цинка, в 1950 г. была пущена

в работу вельц-печь для переработки раймовки. Электролитический способ производства цинка был внедрен на заводе в 1965 г.

В конце 1990-х годов Салаирский горно-обогатительный комбинат был остановлен, в марте 1998 г. БЦЗ прекратил выпуск цинка и серной кислоты, а в 2003 г. его работа была полностью прекращена [2–4].

В период работы предприятия годовой объем складированного клинкера составлял порядка 24 тыс. т/год, и на начало 1990-х годов в отвалах БЦЗ было накоплено около 630 тыс. т клинкера. Попытки его переработки предпринимались в 1970–80 гг., когда практически весь клинкер текущего производства отправляли в г. Карабаш (Челябинская обл.) на плавку в шахтных печах совместно с медьсодержащей шихтой. Отгрузка клинкера прекратилась в 1990-х годах, когда было принято решение о перепрофилировании Карабашского медьзавода на плавку вторичного сырья. Лежалый клинкер в переработку не вовлекали. По данным опробования, проводимого в конце 1980-х годов, в отвалах БЦЗ клинкер был богаче, чем текущий, отправляемый на переработку. Отвалы клинкера и раймовки после ликвидации предприятия остались на промплощадке БЦЗ [5].

Цель настоящей работы — изучить особенности присутствия благородных металлов в лежалом клинкере БЦЗ, что необходимо для выбора наиболее рациональной схемы его переработки.

Характеристика исходного материала

Изначально клинкер БЦЗ представлял собой мелкозернистый материал: 80–90 % частиц составляла фракция –10 мм. При хранении в отвалах основная фаза клинкера — оксид железа (II) — окисляется, что обычно сопровождается перекристаллизацией и укрупнением. По ряду причин клинкер БЦЗ в процессе окисления в отвале дезинтегрировался. Ценные составляющие распределялись по классам крупности клинкера неравномерно: чем крупнее кусок, тем больше в нем железа, цинка и кремнезема, а содержание меди практически не менялось. Углерод в основном концентрировался в средних и мелких фракциях (до 65 % во фракции –7 мм). Основная часть углерода находилась в клинкере в виде свободных зерен, преобладающая крупность которых со-

ставляла менее 2 мм. Формы нахождения золота в клинкере не изучались [6, 7].

За последние годы неоднократно предпринимались попытки извлечь из отвалов клинкера медь, золото и серебро. Начиная с 2010 г. на промплощадке БЦЗ организовывали кучное выщелачивание меди, делались попытки извлечь благородные металлы. Целью было не только переработать отходы, но и провести рекультивацию местности [8].

Несмотря на все попытки, полностью извлечь благородные металлы из клинкера не удалось, но многочисленные промывки отвалов, перемещение куч привели к изменению химического и фазового составов материала [9], поэтому перед принятием решения о рекультивации необходимо провести дополнительное опробование материала с получением данных химического и фазового составов, а также изучение форм ассоциативности благородных металлов с основными компонентами клинкера.

Методика исследований

Для выполнения работы была отобрана и усреднена проба цинкового клинкера общей массой около 20 кг. Проба представляет собой верхний слой залежи клинкера, подвергнутой неоднократному воздействию кислых растворов с целью выщелачивания меди. В процессе пробоподготовки и выделения аналитических навесок использованы стандартные методические приемы: дробление в щековой и валковой дробилках и сокращение проб на делителе Джонса [10]. Пробу, отобранную для анализа, измельчали в лабораторной планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch, Германия).

Рентгенофлуоресцентный анализ химического состава подготовленных проб клинкера проводили с помощью спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония). Благородные металлы ввиду малых концентраций таким методом не определяли.

Состав клинкера, по данным РФА, был следующим, %: Fe — 41,10, Si — 7,40, Zn — 2,80, Ca — 4,10, Cu — 1,25, S — 3,56, Pb — 0,20.

Содержание благородных металлов определяли методом пробирного анализа. Плавку проводили в двух параллелях, при плавке использовали шихту, применяемую при анализе высокожелезистых материалов. Результаты пробирного анализа показали содержание золота в пробе порядка 3,1 г/т, серебра — 195 г/т.

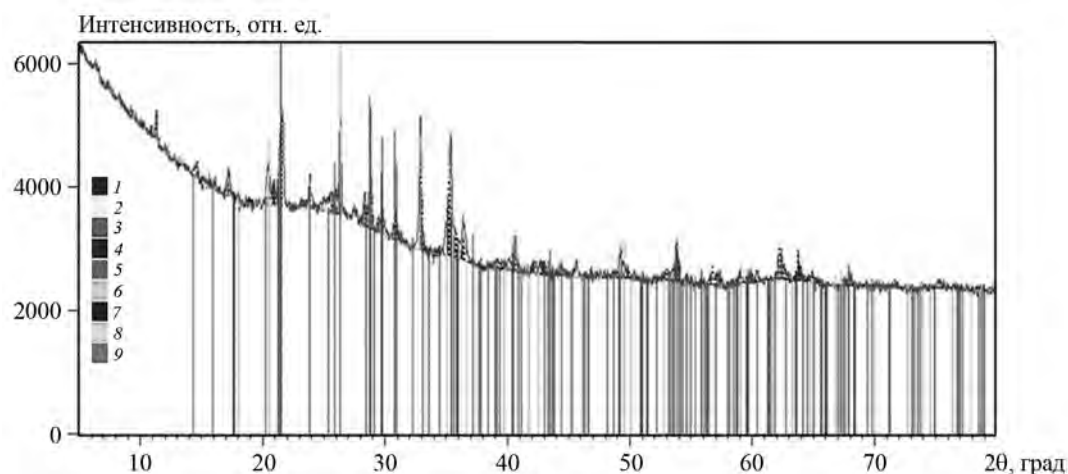


Рис. 1. Дифрактограмма пробы клинкера

1 — гипс (7,4 %); 2 — оксид магния (3,0 %); 3 — арканит (9,5 %); 4 — гетит (6,3 %); 5 — магнетит (9,1 %); 6 — гематит (20,5 %); 7 — кристобалит (19,4 %); 8 — кварц (11,2 %); 9 — коэсит (13,7 %)

Fig. 1. XRD pattern of clinker sample

1 — gypsum (7.4 %); 2 — magnesium oxide (3.0 %); 3 — arcanite (9.5 %); 4 — goethite (6.3 %); 5 — magnetite (9.1 %); 6 — hematite (20.5 %); 7 — cristobalite (19.4 %); 8 — quartz (11.2 %); 9 — coesite (13.7 %)

Фазовый анализ выполняли с использованием рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре «XPert PRO MPD» (PANalytical, Нидерланды), обработку дифрактограммы проводили с помощью программы «XPert HighScore Plus» (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

В соответствии с вышеприведенным, содержание основных соединений в клинкере составило, %: 7,4 CaSO_4 ; 3,0 MgO ; 9,5 K_2SO_4 ; 6,3 $\text{FeO}(\text{OH})$; 9,1 Fe_3O_4 ; 20,5 Fe_2O_3 ; 44,3 SiO_2 (в трех модификациях).

Полученные данные не дают представление о формах нахождения благородных металлов в исследуемом сырье, которые во многом определяются свойствами исходного сырья — цинковых концентратов. Наиболее вероятное состояние золота в природном минерале цинка (сфалерите ZnS) — тонкодисперсная вкрапленность. Прямое выщелачивание золота цианистыми растворами непосредственно из сфалерита и других сульфидных концентратов малоэффективно, извлечение в раствор редко превышает 25—30 % даже при весьма тонком помоле.

В технологических процессах переработки цинковых концентратов, например при обжиге, минеральные носители золота разрушаются и золото в большой степени вскрывается. На заклю-

чительном этапе технологии производства цинка — при вельцевании кеков выщелачивания — происходит образование новых фаз. В частности, появляются фазы металлического железа, магнетита, гетита. Кварц при вельцевании может быть оплавлен или образует метатит (файалит). Во всех этих условиях золото может быть вновь закапсулировано в зерна вторичных фаз или покрыто пленками «ржавчины». И в том и другом случае непосредственным цианированием такое золото не извлекается. Предпосылок ассоциирования золота с углистой фазой клинкера, по нашему мнению, не усматривается.

При выборе метода анализа клинкера на благородные металлы необходимо учесть, что при длительном хранении клинкера под действием природных факторов неизбежен процесс окисления металлического железа, но состояние золота и степень его доступности цианистому раствору при выщелачивании, скорее всего, не изменяются. В целом в клинкере можно предполагать наличие золота в следующих формах:

— свободное, преимущественно мелкое — такое золото возможно извлечь цианированием;

— тонковкрапленное в железо и его оксиды, а также покрытое пленками («ржавое» золото) — подобное золото может быть процианировано только после обработки материала в растворе соляной кислоты;

— тонковкрапленное в сульфидные фазы (не окисленный ранее сфалерит и вторичные сульфиды меди) — эта часть золота может быть процианирована после обработки материала в азотной кислоте;

— тонковкрапленное в кварцево-силикатную часть клинкера, а также в углистую фазу.

Наличие угля в клинкере (по данным анализа, содержание углерода составляет порядка 10–15 мас.%) не позволяет ожидать экспериментального подтверждения подобных прогнозов: на любом этапе цианирования золото, перешедшее в раствор, частично или полностью может сорбироваться углистой фазой [11–20], и последующий анализ раствора дает заниженный результат. Для исключения подобного уголь предварительно следует удалить из навески клинкера. Наиболее очевидный прием для этого — флотация углеродной составляющей. Флотация угля изучена достаточно хорошо и предлагалась в ряде работ [21–24].

Но наряду с углем, в пенный продукт может быть извлечено свободное мелкое золото — соответственно, последующее цианирование подготовленной пробы даст заниженный результат. Для нейтрализации сорбционных свойств углеродсодержащего сырья возможно проведение высокотемпературной обработки (обжига), в ходе которой уголь сгорит. Но в данном случае при прокалке железосодержащие фазы трансформируются, растрескиваются, и золото при последующем цианировании выщелачивается более полно, чем из исходного клинкера. С учетом вышесказанного, для оценки вещественного состава клинкера по формам нахождения золота и корректной оценки общего содержания золота в работе использовали схему стадийного анализа пробы клинкера (рис. 2). Анализу на содержание золота подвергали растворы, полученные после каждой операции цианирования, на пробирную плавку направляли оставшийся после всех стадий цианирования кек. Анализ растворов на содержание золота проводили на атомно-абсорбционном анализаторе марки «novAA 300» (Analytik Jena, Германия).

Для растворения свободного золота в клинкере первое цианирование проводили в бутылочном агитаторе в течение 3 суток со сменой раствора, а последующие стадии цианирования — также в бутылочном агитаторе, но 1 сутки. Расчеты стадийной степени извлечения золота выполняли на исходную массу навески 200 г, результаты веще-

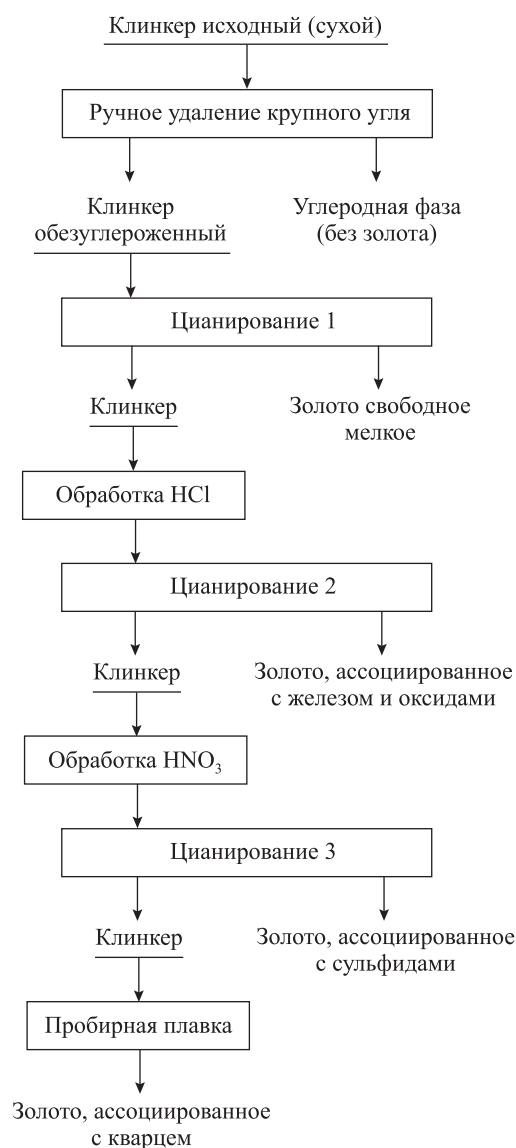


Рис. 2. Схема постадийного исследования вещественного состава пробы клинкера

Fig. 2. Diagram of stagewise clinker sample material composition study

ственного анализа исходного клинкера представлены в таблице.

Дополнительные исследования показали, что приведенные данные характеризуются определенной погрешностью, так как было установлено, что механической выборкой удалить полностью уголь невозможно — без тонкого помола значительная часть угля находится в сrostках с соединениями железа и в силикатах. Если пробу измельчать, углистую составляющую можно полностью подготовить для извлечения флотацией, но вместе с углем

Содержание и распределение форм золота в клинкере

Content and distribution of gold departments in clinker

Форма золота	Содержание, г/т	Распределение, мас. %
Свободное мелкое	0,45	15
Ассоциированное с железом и оксидами	0,7	24
Ассоциированное с сульфидами	0,1	3
Ассоциированное с кварцем (невскрытое)	1,7	58
Суммарное	2,95	100

в пенный продукт извлекается мелкое свободное золото. При выщелачивании пробы, содержащей уголь, золото, перешедшее в раствор, сорбируется и в той или иной степени вновь переходит в твердую фазу. Это дает погрешность в оценке распределения золота. Тем не менее подобный вариант анализа позволяет получить предварительные сведения о формах нахождения золота в лежалом клинкере и дает возможность выбрать технологию его переработки с учетом указанных особенностей. В значительной степени приведенные выше рассуждения справедливы и для серебра.

Выводы

1. Химический состав изученной пробы клинкера характеризуется высоким содержанием железа (порядка 41 % Fe) и кремнезема (44,3 % SiO₂). Наличие этих двух компонентов определяет физико-механические свойства клинкера. Другой важной составляющей пробы являются летучие компоненты: углерод (его содержание достигает 15 %), сера и влага (влажность проб 9–10 %).

2. Основные цветные металлы в клинкере представлены медью (1,25 %), цинком (2,8 %), свинцом (0,2 %), мышьяком и сурьмой (0,1–0,2 % каждого) и молибденом (около 0,02 %).

3. Пробирный анализ показал повышенные концентрации в пробе золота — 3,2 г/т и серебра — 165 г/т.

4. Доля золота, доступного для выщелачивания, составляет не менее 40 %. Повышенная ассоциативность золота с угольной (флотоактивной) фазой требует дальнейшего исследования.

5. Сорбционная активность угля вносит существенные помехи в исследования свойств форм золота в клинкере, что требует дополнительного изучения.

Литература/References

1. Тошкодирова Р.Э., Абдурахмонов С. Переработка клинкера — техногенного отхода цинкового производства. *Universum: технические науки (электрон. научн. журн.)*. 2020. No. 11 (80). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10966> (дата обращения: 20.10.2021).
Toshkodirowa R., Abdurakhmonov S. Clinker processing — zinc industrial waste. *Universum: technicheskie nauki*. 2020. No. 11 (80). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10966> (accessed: 20.10.2021) (In Russ.).
2. Что писали об открытии Беловского цинкового завода? URL: <https://vestnik-belovo.ru/vopros/48138/chto-pisali-ob-otkrytii-belovskogo-tsinkovogo-zavoda/> (дата обращения: 15.10.2021).
What did you write about the opening of the Belovsky zinc plant? URL: <https://vestnik-belovo.ru/vopros/48138/chto-pisali-ob-otkrytii-belovskogo-tsinkovogo-zavoda/> (accessed: 15.10.2021) (In Russ.).
3. Гаскова О.Л., Бортникова С.Б., Кабанник В.Г., Новикова С.П. Особенности загрязнения почв в районе хранилища отходов пирометаллургического извлечения цинка на Беловском цинковом заводе. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. No. 4. С. 419–428.
Gas'kova O.L., Bortnikova S.B., Kabannik V.G., Novikova S.P. Features of soil pollution in the area of waste storage of pyrometallurgical zinc extraction at the Belovsky zinc plant. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2012. Vol. 20. No. 4. P. 419–428 (In Russ.).
4. Касимов А.М., Леонова О.В., Иванов С.Я. Ценные металлы и техногенные отходы. *Цветная металлургия*. 2007. No. 7. С. 36–38.
Kasimov A.M., Leonova O.V., Ivanov S.Ya. Valuable metals and industrial waste II. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 7. P. 36–38 (In Russ.).
5. Харитиди Г.С., Скопов Г.В., Колмачихин В.Н. Малоотходная технология переработки клинкера цинковых заводов на уральских медеплавильных предприятиях. *Цветные металлы*. 1991. No. 4. С. 5–7.
Haritidi G.S., Skopov G.V., Kolmachikhin V.N. Low-waste technology of clinker processing of zinc plants at the Ural copper-smelting enterprises. *Tsvetnye metally*. 1991. No. 4. P. 5–7 (In Russ.).

6. Копкова Е.К., Тюремнов А.В., Громов П.Б., Щелокова Е.А. Вельц-клинкер цинкового производства и направления его переработки: Обзор. М.: Наука, Деп. в ВИНТИ. 2014. No. 51.
Kopkova E.K., Tyuremnov A.V., Gromov P.B., Shchelokova E.A. Welz-clinker of zinc production and directions of its processing: Overview. Moscow: Nauka, Deposited at VINITI. 2014. No. 51 (In Russ.).
7. Тарасов А.А., Зак М.С. Извлечение ценных компонентов из клинкера цинкового производства. *Цветная металлургия*. 1990. No. 6. С. 46—48.
Tarasov A.A., Zak M.S. Extraction of valuable components from the clinker of zinc production. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1990. No. 6. P. 46—48 (In Russ.).
8. Беловский цинковый завод пристраивает отходы. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/1169627> (дата обращения: 21.10.2021).
Belovsky zinc plant builds up waste. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/1169627> (accessed: 21.10.2021) (In Russ.).
9. Богуш А.А. Перераспределение тяжелых металлов в зоне влияния Беловского цинкового завода (г. Белово, Кемеровская область). *Гео-Сибирь*. 2006. Т. 3. No. 1. С. 192—197.
Bogush A.A. Redistribution of heavy metals in the zone of influence of the Belovo zinc plant (Belovo, Kemerovo region). *Geo-Sibir*. 2006. Vol. 3. No. 1. P. 192—197 (In Russ.).
10. Барышников И.Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. М.: Металлургия, 1967.
Baryshnikov I.F. Sampling and analysis of precious metals. Moscow: Metallurgiya, 1967.
11. Syed S. Recovery of gold from secondary sources: A review. *Hydrometallurgy*. 2012. No. 115. P. 30—51.
12. Lam K.F., Fong C.M., Yeung K.L. Separation of precious metals using selective mesoporous adsorbents. *Gold Bull.* 2007. No. 40. P. 192—198.
13. Tauetsile P., Oraby E., Eksteen J. Activated carbon adsorption of gold from cyanide-starved glycine solutions containing copper. Part 2: Kinetics. *Sep. Purif. Technol.* 2019. No. 211. P. 290—297.
14. Panda Rekha, Dinkar Om Shankar, Jha Manis Kumar, Pathak Devendra Deo. Novel approach for selective recovery of gold, copper, and iron as marketable product from industrial effluent. *Gold Bulletin*. 2020. DOI: 10.1007/s13404—020—00269-y.
15. Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *J. Env. Chem. Eng.* 2017. No. 5. P. 2782—2799.
16. Ihsanullah Abbas A., Al-Amer A.M., Laoui T., Al-Marri M.J. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016. No. 157. P. 141—161.
17. Liu P., Liu G.F., Chen D.L., Cheng S.Y., Tang N. Adsorption properties of Ag (I), Au (III), Pd (II) and Pt (IV) ions on commercial 717 anion-exchange resin. *Trans Nonferr. Met. Soc. China*. 2009. No. 19 (6). P. 1509—1513.
18. Goswami Sunil, Pant Harish Jagat, Ambade Rajwardhan Nandram, Paul Bhasakar, Varshney Lalit, Dash Ashutosh. Study of adsorption characteristics of Au (III) onto coal particles and their application as radiotracer in a coal gasifier. *Appl. Radiat. Isot.* 2017. No. 122. P. 127—135. DOI: 10.1016/j.apradiso.2016.12.059.
19. Morcalia M.H., Zeytuncu B., Ozlem E., Aktas S. Studies of gold adsorption from chloride media. *Miner. Res.* 2015. No. 18 (3). P. 660—667.
20. Yonghui Song, Siming Lei, Jun Zhou, Yuhong Tian. Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater by adsorption and electric adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. Vol. 91 (9). P. 2539—2544. DOI: 10.1002/jctb.4859.
21. Рыбалко Б.Т., Пилецкий В.М., Уздебаев Л.К. Гравитационно-флотационный способ переработки клинкера цинкового производства. *Цветные металлы*. 2000. No. 4. С. 63—64.
Rybalko B.T., Piletskiy V.M., Uzdebaev L.K. Gravitational-flotation method of clinker processing of zinc production. *Tsvetnye metally*. 2000. No. 4. P. 63—64 (In Russ.).
22. Десятов А.М., Малинский Р.А., Щербаклова Г.В. Разработка технологии извлечения коксика из клинкера Челябинского электроцинкового завода. *Цветная металлургия*. 2008. No. 11. С. 7—9.
Decaytov A.M., Malinsky R.A., Shcherbakova G.V. Development of a technology for extracting coke from clinker of the Chebyabinsk Electro zinc. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2008. No. 11. P. 7—9 (In Russ.).
23. Moses L.B., Petersen F.W. Flotation as a separation technique in the coal gold agglomeration process. *Miner. Eng.* 2000. No. 13 (3). P. 260—264. DOI: 10.1016/s0892-6875(00)00005-4.
24. Sen Sezai, Ipekoglu Uner, Cilingir Yasar. Flotation of fine gold particles by the assistance of coal-oil agglomerates. *Sep. Sci. Technol.* 2010. No. 45 (5). P. 610—618. DOI: 10.1080/01496390903566655.

Деформирующие устройства с силоприводом из материала с эффектом памяти формы Конструкторские решения, порядок расчета и проектирования

© 2022 г. В.К. Алехина, В.А. Глушченков, Ф.В. Гречников

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 08.12.2021 г., доработана 10.02.2022 г., подписана в печать 15.02.2022 г.

Аннотация: Представлены технические решения по созданию деформирующих устройств с силоприводом из материала с эффектом памяти формы. В качестве примера рассмотрены конструкции пресса, пресс-штампа, в которых использованы новые конструкции многозвенных силоприводов. Предложена методика проектирования универсального многозвенного силопривода, силовые элементы которого выполнены из термически тонкого материала с эффектом памяти формы. Приведен анализ тепловых процессов в силовых элементах различных форм, геометрических размеров и для разных методов их нагрева (пропусканием тока, конвективным и лучистым теплообменом) и охлаждения, позволяющий определить эффективность создаваемых устройств. Исследованы технологические и эксплуатационные свойства термически тонких силовых элементов многозвенного силопривода. Для определения качественных и количественных их показателей создан измерительный стенд, позволяющий в едином временном масштабе фиксировать силу тока, изменение температуры и перемещения, развиваемые усилия. Установлена взаимосвязь скорости нагрева со скоростью развития рабочих усилий и значением возвратного усилия деформирования, определяющими производительность деформирующих устройств. На основании выполненных расчетов создана линейка универсальных силоприводов с развиваемым усилием деформирования 500–10000 Н и перемещением 1,0–8,0 мм, приведены результаты их испытания и использования в действующих моделях деформирующих устройств.

Ключевые слова: сплавы с памятью формы, деформирующие и испытательные устройства, пресс-штамп, пресс, измерительный стенд, многозвенные силовые элементы, методы нагрева, и охлаждения, методика расчета параметров.

Алехина В.К. — мл. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Прогрессивные технологические процессы пластического деформирования» Самарского национального исследовательского университета им. акад. С.П. Королева (443086, г. Самара, Московское ш., 34). E-mail: valysha_alehina@mail.ru.

Глушченков В.А. — вед. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Прогрессивные технологические процессы пластического деформирования» Самарского национального исследовательского университета им. акад. С.П. Королева. E-mail: vgl@ssau.ru.

Гречников Ф.В. — акад. РАН, докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обработки металлов давлением Самарского национального исследовательского университета им. акад. С.П. Королева. E-mail: gretch@ssau.ru.

Для цитирования: Алехина В.К., Глушченков В.А., Гречников Ф.В. Деформирующие устройства с силоприводом из материала с эффектом памяти формы. Конструкторские решения, порядок расчета и проектирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 26–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-26-35.

Deforming devices with a power drive made of a shape memory material Design solutions, calculation and design procedure

V.K. Alekhina, V.A. Glushchenkov, F.V. Grechnikov

Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev, Samara, Russia

Received 08.12.2021, revised 10.02.2022, accepted for publication 15.02.2022

Abstract: The article presents engineering solutions developed to create deforming devices with a power drive made of a shape memory material. As an example, the paper considers designs of a press, a stamp press made using new designs of multi-link power drives. A method is proposed for engineering a universal multi-link power drive with power elements made of a thermally thin shape memory material. The paper

provides the analysis of thermal processes in power elements of various shapes, geometric dimensions and using different methods of their heating (current transmission heating, convective and radiant heat exchange) to determine the efficiency of the engineered devices. Processing and operational properties of thermally thin power elements of a multi-link power drive are investigated. To determine their qualitative and quantitative indicators, a measuring bench was created with such functions as recording the amperage, temperature change, displacement, and developed forces on a single time scale. A relationship between the heating rate, rate of operating force development and return deformation force was found. A line of universal power drives with a developed deformation force of 500–10000 N and a displacement of 1.0–8.0 mm was created based on the calculations performed with the results of their testing and use in existing models of deforming devices presented.

Keywords: shape memory alloys, deforming and testing devices, stamp press, press, measuring bench, multi-link power elements, heating and cooling methods, method for calculating parameters.

Alekhina V.K. — research assistant of the Laboratory «Progressive technological processes of plastic deformation», Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: valysha_alekhina@mail.ru.

Glushchenkov V.A. — leading researcher of the Laboratory «Progressive technological processes of plastic deformation», Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev. E-mail: vgl@ssau.ru.

Grechnikov F.V. — acad. of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department «Pressure treatment of metals», Samara National Research University n.a. acad. S.P. Korolev. E-mail: gretch@ssau.ru.

For citation: Alekhina V.K., Glushchenkov V.A., Grechnikov F.V. Deforming devices with a power drive made of a shape memory material. Design solutions, calculation and design procedure. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 26–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-26-35.

Введение

В заготовительно-штамповочном производстве машиностроительных предприятий определенная и довольно значительная номенклатура деталей изготавливается из тонколистовых заготовок с использованием разделительных операций (вырубка-пробивка) [1, 2]. Это, например, различного рода электроконтакты, элементы приборов и часовых механизмов, прокладки клапанов и исполнительных органов управления и многое другое.

Потребное усилие для вырубки-пробивки подобных деталей незначительное и может составлять десятки, сотни Н. Каждая такая деталь требует изготовления своего инструментального штампа и, несмотря на незначительное потребное усилие вырубки-пробивки, использования прессов с усилием в несколько десятков кН [3, 4].

Для предприятий, особенно с мелкосерийным типом производства, такой подход к изготовлению приведенной номенклатуры деталей экономически нецелесообразен (значительные расход электроэнергии, занимаемая площадь, подготовительное время и др.).

Необходимо создание малогабаритных деформирующих устройств с силоприводом, обеспечивающим усилие, возникающее в результате перестройки кристаллической решетки, т.е. с силоприводом из материала с памятью формы (МПФ) [5, 6] — например, из сплава ТН-1 [7–9]. Для развития усилия таким силоприводом (в ре-

зультате структурных превращений «аустенит—мартенсит») требуется его нагрев до температур 80–100 °С.

В качестве силовых элементов используются полуфабрикаты: стержень, пластина, проволока, труба. Как правило, силовые элементы из таких полуфабрикатов имеют однократное применение для выполнения сборочных операций, развертывания, установки и крепления элементов конструкций в технике и медицине, в том числе в специальных условиях [10, 11]. В литературе описаны примеры использования эффекта памяти формы при создании различного рода двигательных устройств [12]. Имеются ограниченные сведения о применении силоприводов из МПФ в деформирующих устройствах. Первая публикация о возможности создания прессы с силоприводом из МПФ относится к 70-м годам прошлого столетия [13], но методика расчета и проектирования силопривода в ней не приводится. Не обнаружено работ, посвященных исследованию тепловых процессов в силовых элементах и их влиянию на эффективность развития напряжений «памяти».

Силовыводы из материала с эффектом памяти формы

Развиваемое силоприводом из МПФ усилие определяется напряжением, возникающим при перестройке кристаллической решетки, и необ-

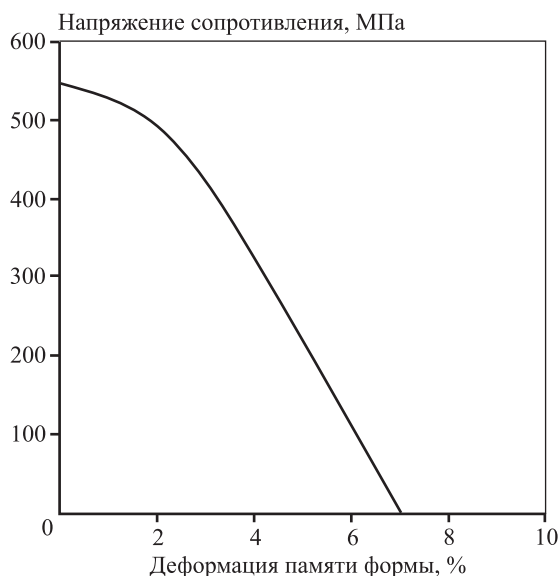


Рис. 1. Типовая зависимость развития реактивных напряжений от деформации памяти формы

Fig. 1. Typical dependence of reactive stress development on shape memory strain

ходимым перемещением (деформацией) — например, ходом создаваемого пресса (рис. 1).

Рабочее усилие пресса зависит от площади поперечного сечения силового элемента. Методика обеспечения «памяти формы» требует формирования в силовом элементе напряжения, адекватного рабочему, т.е. использования оборудования с развиваемым усилием, равным или несколько превышающим его.

Повышение создаваемого силоприводом усилия достигается увеличением площади поперечного сечения силового элемента.

Таким образом, для разработки деформирующих устройств с силоприводом из МПФ требуется взаимосвязка развиваемых усилий, перемещений, геометрических размеров силового элемента, температур, а для создания самой памяти — использование оборудования с адекватным рабочему усилием. Кроме того, необходимы технические решения по обеспечению многоциклового работоспособности, определяемой циклами «нагрев—охлаждение», и стабильности развиваемых усилий и перемещений.

Предлагаемое техническое решение

Одна из проблем, с которой столкнулись исследователи, — снижение эффекта памяти формы с увеличением поперечного сечения стержневого

силового элемента. Для нагрева стержневого силопривода диаметром 25 мм в эксперименте использовалась электрическая печь с температурой 600 °С. При лучистом теплообмене возникает неравномерность нагрева стержня по сечению, что, вероятнее всего, и стало причиной снижения эффективности силопривода и ограничением по применению стержневого силового элемента с большим сечением. Высказано предположение, что поверхностные слои, нагретые до 80–100 °С, уже претерпели мартенситные преобразования и были готовы к деформированию (согласно наведенной памяти), но внутренние слои, где еще не достигнута температура превращений, сдерживают их перемещение. Эффективность работы силового элемента снижается. Это предположение подтверждено экспериментально. Кроме того, установлено, что неравномерность нагрева по длине также уменьшает эффективность развития напряжений памяти формы. Следовательно, для обеспечения равномерности нагрева силовой элемент должен быть термически тонким телом с критерием теплопроводности $Bio < 0,2$ [14, 15].

Для достижения этого условия предложена новая многозвенная конструкция силопривода, состоящая из нескольких термически тонких тел: проволоки, пластин, стержней (рис. 2) [16, 17].

Экспериментальная проверка подтвердила факт сложения усилий, создаваемых каждым силовым элементом, в единое усилие силопривода. Так, силопривод из 5 проволочных силовых элементов диаметром 1 мм, каждый из которых раз-

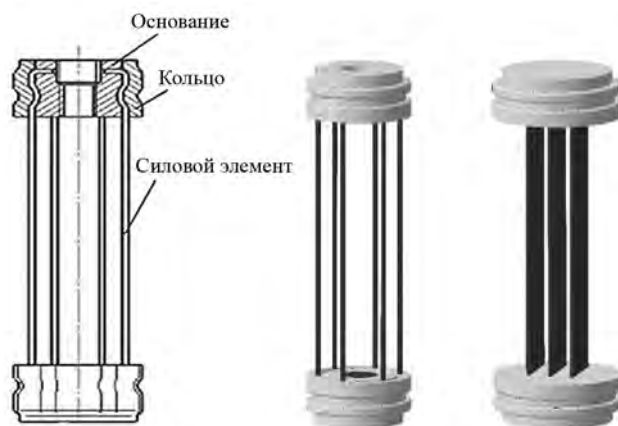


Рис. 2. Схема и 3D-модель многозвенного силопривода с термически тонкими силовыми элементами

Fig. 2. Diagram and 3D-model of the multi-link power drive with thermally thin power elements

вивает усилие 300 Н, обеспечивает общее усилие силопривода ~1500 Н.

Преимуществом разработанного силопривода является использование для наведения памяти в каждом силовом элементе оборудования со значительно меньшим усилием.

Методика исследований

Для циклической работы силопривода необходимы многократные нагрев и охлаждение силовых элементов. Для выбора наиболее эффективного (быстрого и экономичного) метода их нагрева осуществлено моделирование нестационарных тепловых процессов. При этом рассматривались три схемы нагрева силового элемента: пропускание через него электрического тока [18]; его обдув воздушным потоком (конвективный теплообмен); нагрев в электропечи (лучистый теплообмен). Охлаждение силовых элементов во всех случаях обеспечивалось конвективным теплообменом — воздушным потоком (сжатым воздухом).

Для моделирования указанных вариантов нагрева применялся программный комплекс ANSYS, использующий метод конечных элементов [19, 20].

Моделирование процесса нагрева силового элемента пропусканием через него электрического тока [21] проводилось при помощи связанного электротеплового расчета посредством модулей «Electric» (рассчитывались электрическое поле и ток, протекающий по проводнику) и «Transient Thermal» (определялось время достижения им конечной температуры).

Варьируемые параметры — сила тока, форма и размеры поперечного сечения силового элемента. Результаты моделирования нагрева силового элемента из проволоки диаметром 1,0; 1,5 и 2,0 мм при пропускании тока 10, 20 и 30 А представлены в табл. 1.

Полученные значения времени нагрева силовых элементов до $t = 110^\circ\text{C}$ позволяют впоследствии проводить оценку производительности деформирующих устройств.

Для анализа конвективного теплообмена использовались принципы CFD-расчетов в программном комплексе ANSYS CFX. Помимо геометрии силового элемента (формы и размеров поперечного сечения), варьируемым параметром при моделировании данного процесса являлась скорость воздушного потока (турбулентный режим обдува) на входе.

В табл. 2 и 3 приведены значения времени нагрева до $t = 110^\circ\text{C}$ для силовых элементов различных размеров и форм.

Представленные на рис. 3 картины температурных полей подтверждают их равномерность по сечению и длине.

Время нагрева при конвективном теплообмене, по сравнению с пропусканием тока, значительно увеличилось.

Таблица 1. Время нагрева проволоки (τ) до температуры 110°C при различных диаметрах ее поперечного сечения (D) и силе тока

Table 1. Time of wire heating (τ) to 110°C at different cross section diameters (D) and current

D , мм	τ , с		
	10 А	20 А	30 А
1,0	1,09	0,27	0,12
1,5	5,68	1,42	0,63
2,0	17,89	4,35	1,95

Таблица 2. Время нагрева силового элемента (τ) до температуры 110°C при различных размерах поперечного сечения (D) и скорости воздушного потока на входе

Table 2. Time of power element heating (τ) to 110°C at different cross sections (D) and inlet air flow rates

D , мм	τ , с		
	10 м/с	20 м/с	30 м/с
1,0	59,95	45,52	22,11
1,5	83,15	70,49	39,43
2,0	111,22	88,72	55,04

Таблица 3. Время нагрева силовых элементов (τ) до температуры 110°C при различных формах их поперечного сечения и скорости воздушного потока на входе 20 м/с

Table 3. Time of power element heating (τ) to 110°C at different cross section shapes and inlet air flow rate of 20 m/s

Вид силового элемента	Размер поперечного сечения, мм	τ , с
Проволока	$\varnothing$ 1,5	70,49
Стержень	$\varnothing$ 10	152,37
Пластина	1×5	42,37

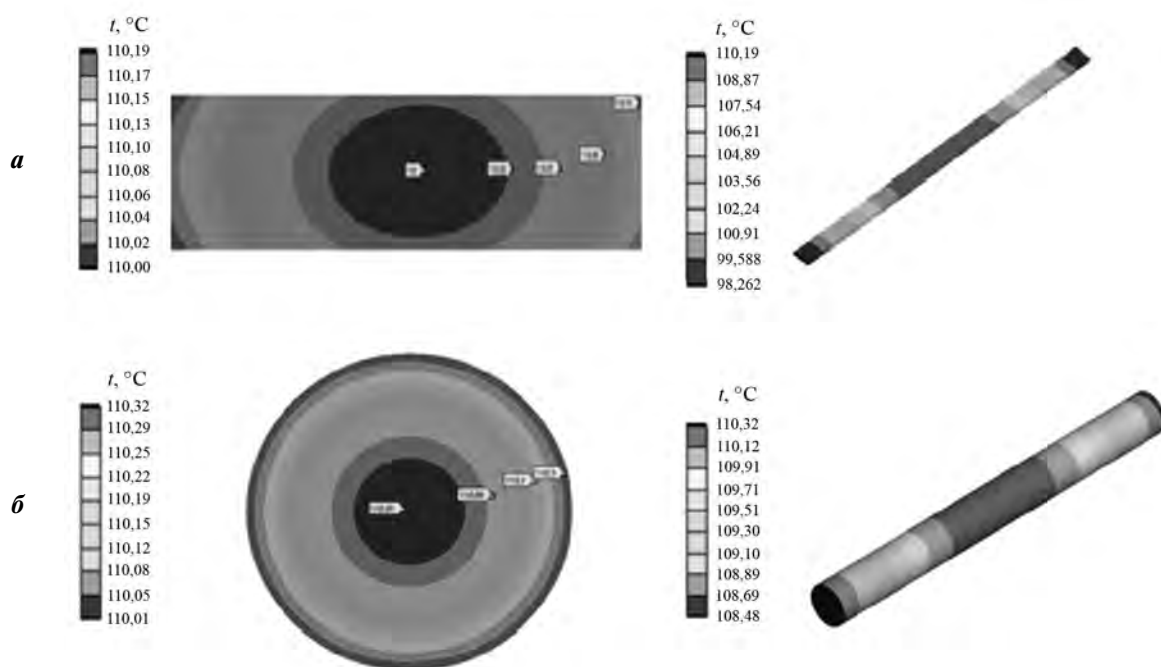


Рис. 3. Распределение температуры по поперечному сечению и длине пластины 1×5 мм (*a*) и стержня Ø 10 мм (*б*) $\tau = 47,58$ с (*a*) и 283,65 с (*б*)

Fig. 3. Distribution of temperature across the cross section and length of 1×5 mm (*a*) for the plate and Ø 10 mm (*б*) for the rod $\tau = 47.58$ s (*a*) and 283.65 s (*б*)

Таблица 4. Время нагрева силовых элементов (τ) до температуры 110 °С при различных диаметрах поперечного сечения (D) и температуре нагревательного тела

Table 4. Time of power element heating (τ) to 110 °C at different cross section diameters (D) and heating body temperature

D , мм	τ , с		
	400 °C	600 °C	800 °C
1,0	89,95	29,57	13,32
1,5	132,01	44,51	19,32
2,00	175,01	58,72	25,63

При лучистом теплообмене, прежде всего, было смоделировано тело, с поверхности которого излучается тепло. Использовался нагревательный элемент в виде спирали из материала с высокой проводимостью.

Расчет проводился с помощью расчетных модулей «Steady-State Thermal» и «Transient Thermal». Варьируемыми параметрами являлись температура нагрева спирали, форма и размеры поперечного сечения силового элемента.

Таблица 5. Время нагрева силовых элементов (τ) до температуры 110 °С при различных формах поперечного сечения и температуре нагревательного элемента 600 °С

Table 5. Time of power element heating (τ) to 110 °C at different cross section shapes and heating body temperature of 600 °C

Вид силового элемента	Размер поперечного сечения, мм	τ , с
Проволока	Ø 1,5	44,51
Стержень	Ø 10	283,65
Пластина	1×5	47,58

Характер изменения температуры нагрева силового элемента во времени можно проследить по данным табл. 4 и 5 для проволочных, пластинчатых и стержневых силовых элементов, нагреваемых лучистым теплообменом.

Охлаждение силового элемента (во всех случаях нагрева) осуществлялось обдувом его холодным потоком воздуха. Время возврата к исходной температуре окружающей среды (20–30 °C) для проволочного силового элемента составляет 300—

500 с при естественной конвекции и 7–10 с при обдуве холодным воздухом.

Результаты и их обсуждение

Проведенное моделирование тепловых процессов для различных видов нагрева и типов силовых элементов позволило, во-первых, подтвердить равномерность их нагрева по длине и сечению, а во-вторых — определить время достижения ими рабочей температуры.

Для сравнения в табл. 6 приведены значения времени нагрева силовых элементов различных форм до $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ при рассмотренных методах нагрева.

Выбор типа нагрева должен определяться не одним параметром — производительностью про-

цесса, а совокупностью показателей, в первую очередь — необходимым усилием. Например, для проволочного силового элемента при сечении проволоки 1 мм^2 развиваемое усилие составляет 300–400 Н, поэтому для создания усилия 1500 Н, необходимого для получения типовой детали, потребуется 5 проволочных силовых элементов. В случае изготовления силового элемента из пластины для создания усилия 1500 Н будет нужен только один элемент сечением $1 \times 5\text{ мм}$. Кроме того, выбор способа нагрева, вида и геометрии силового элемента определяется также конструктивными и технологическими соображениями при разработке силопривода в целом.

Скорость срабатывания силового элемента, т.е. скорость развития рабочих напряжений, зависит от скорости нагрева, что определяется временем

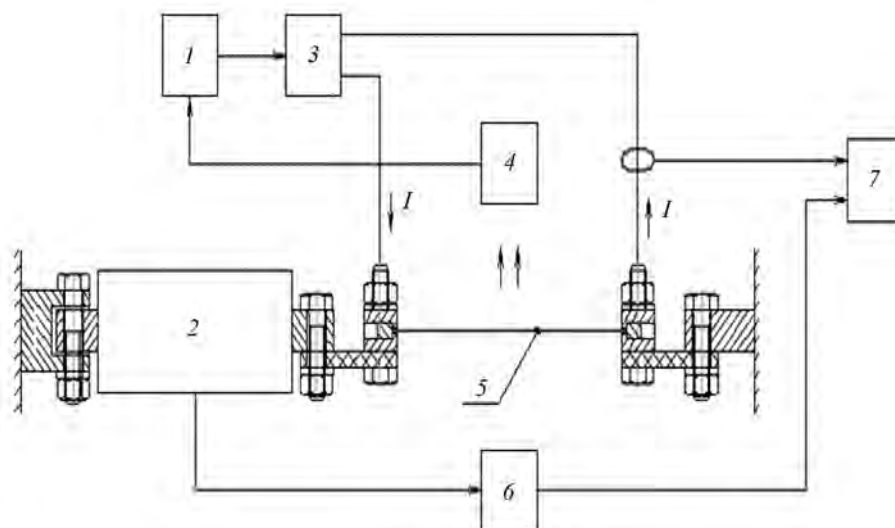


Рис. 4. Схема устройства для испытания проволочных силовых элементов

1 — схема управления; 2 — тензодатчик; 3 — источник переменного тока; 4 — тепловизор; 5 — испытуемый образец; 6 — схема формирования сигнала; 7 — осциллограф

Fig. 4. Diagram of the device for testing wire power elements

1 — control diagram; 2 — load cell; 3 — AC source; 4 — thermal imaging camera; 5 — test sample; 6 — signal conditioning circuit; 7 — oscilloscope

Таблица 6. Время нагрева силовых элементов (τ) для различных их форм и вариантов нагрева

Table 6. Time of power element heating (τ) for different shapes and heating options

Вид силового элемента	Размер поперечного сечения, мм	τ , с		
		Пропускание тока, 20 А	Конвективный теплообмен, 20 м/с	Лучистый теплообмен, 600 $^{\circ}\text{C}$
Проволока	$\varnothing 1,5$	1,42	70,49	44,51
Стержень	$\varnothing 10$	499,98	152,37	283,67
Пластина	1×5	10,95	42,37	47,58

перестройки кристаллической решетки. Для качественной и количественной проверки этих показателей создан измерительный стенд (рис. 4), позволяющий в едином временном масштабе фиксировать варьируемые параметры проволочных силовых элементов.

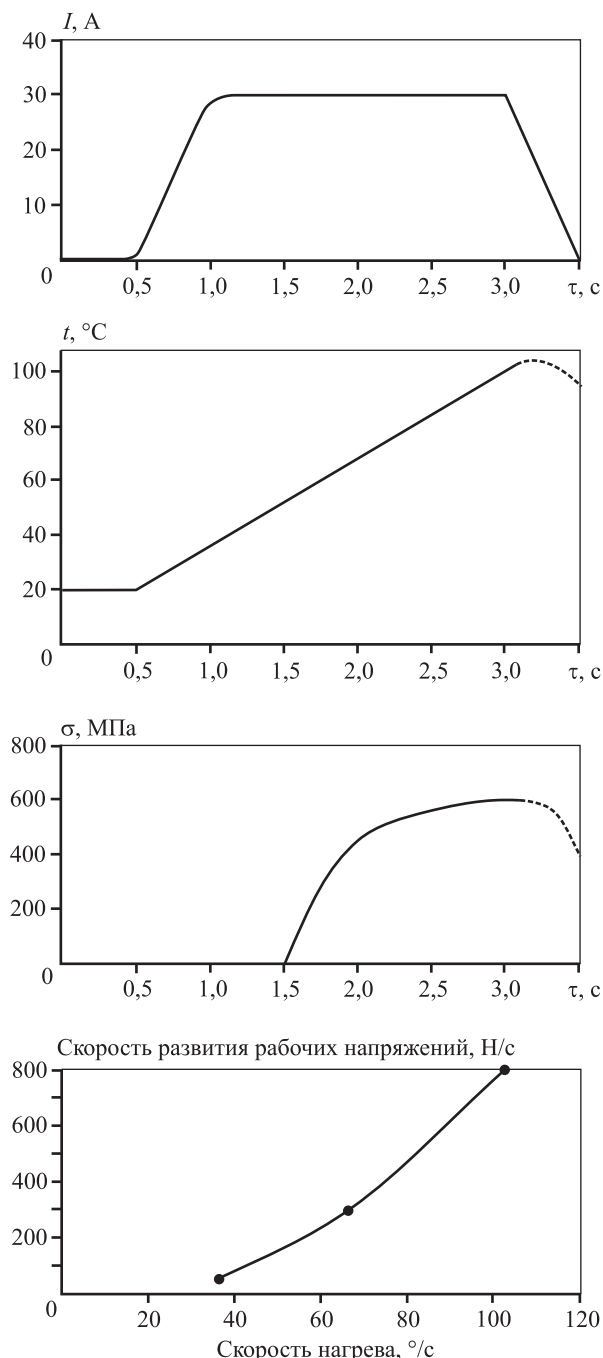


Рис. 5. Результаты обработки экспериментальных данных, приведенные к единому временному масштабу

Fig. 5. Results of experimental data processing brought to a single time scale

Результаты проведенных экспериментов позволили построить соответствующие графики (рис. 5), на основании которых получена зависимость $\dot{\sigma} = f(\dot{t})$.

Таким образом скорость срабатывания силового элемента определяется не только и не столько значением t , сколько временем достижения требуемой температуры, т.е. скоростью нагрева ($\dot{t}$).

При охлаждении силового элемента не все кристаллы возвращаются в исходное состояние, что создает эффект невозвращения силопривода в исходное положение. Для многоциклового использования необходимо создавать дополнительное усилие, обеспечивающее полный возврат кристаллической решетки в исходное состояние. Как показали проведенные экспериментальные исследования, возвратное усилие (P_B) должно составлять 10–12 % от развиваемого рабочего усилия (P), что гарантирует условие полного возврата силового элемента к первоначальным размерам. Так, при рабочем усилии 1500 Н возвратное усилие составит 150 Н.

Последовательность проектирования деформирующих устройств:

1) с помощью диаграммы σ – ϵ определяют количество и геометрические размеры силопривода (форму и площадь поперечного сечения, исходную длину и количество силовых элементов);

2) выбирают метод нагрева и время нагрева и охлаждения, обеспечивающие необходимую производительность процесса;

3) находят возвратное усилие, прикладываемое к силоприводу, используя в устройствах возвратные пружины с усилием $P_B = 0,1 P$.

Использование результатов на практике

На основе результатов моделирования и экспериментальных исследований создана линейка универсальных многозвенных силоприводов с усилием 500–10000 Н и перемещением 1,0–8,0 мм (рис. 6).

На базе разработанных многозвенных силоприводов спроектированы, изготовлены и опробованы в лабораторных условиях действующие модели деформирующих устройств (рис. 7) [22]. Осуществлена их опытно-промышленная проверка на примере изготовления типовой детали «Кон-

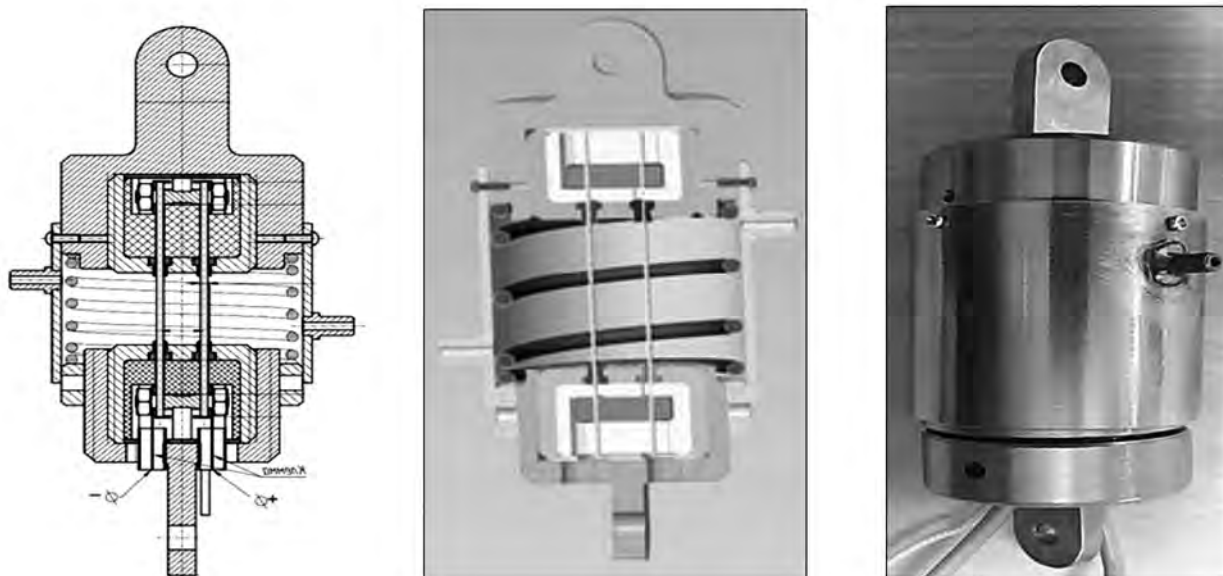


Рис. 6. Многозвенный силопривод (схема и внешний вид)

Fig. 6. Multi-link power drive (diagram and appearance)

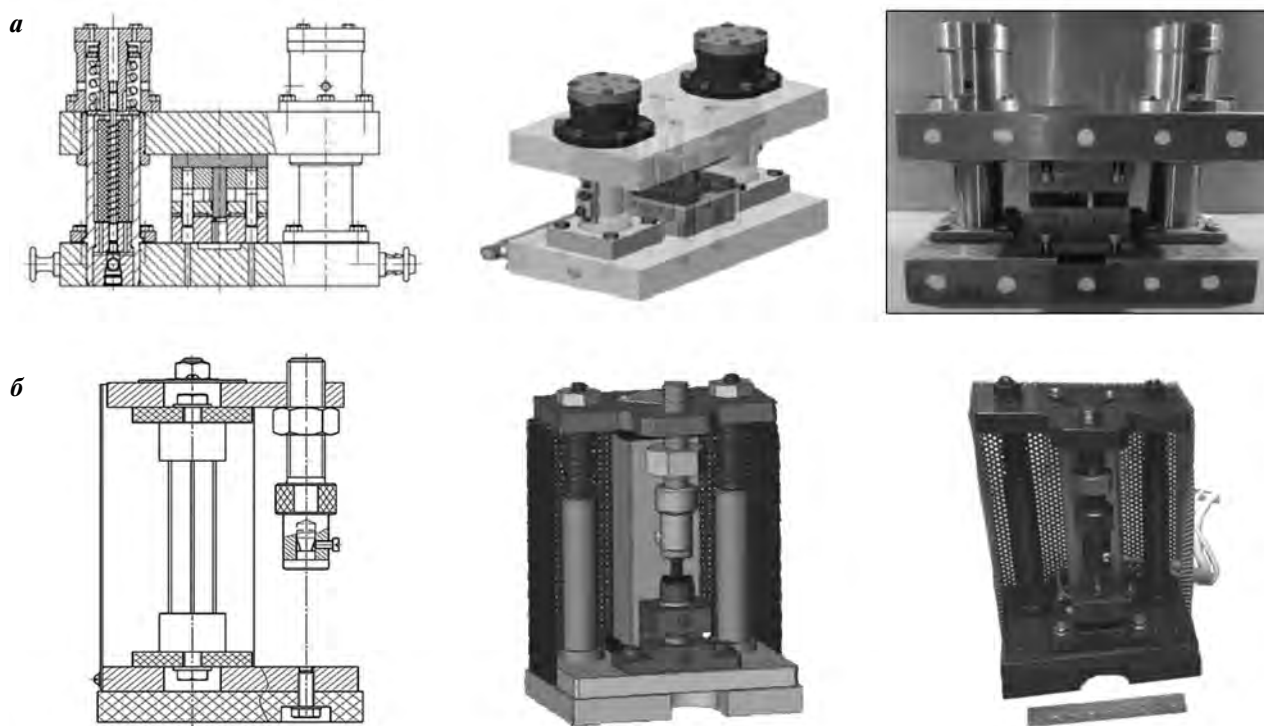


Рис. 7. Чертеж, 3D-модель и внешний вид деформирующих устройств с многозвенными силоприводами из материала с памятью формы

a – пресс-штамп, *б* – пресс

Fig. 7. Drawing, 3D-model and appearance of deforming devices with multi-link power drives made of the shape memory material

a – stamp press, *б* – press

такт», применяемой в изделиях ракеты-носителя «Союз-5».

Преимущества деформирующих устройств и оборудования, в котором они используются, — в их малых массогабаритных размерах, незначительном энергопотреблении и экологической чистоте.

Заключение

Цикл проведенных исследований позволил осуществить выбор параметров силовых элементов из материала с памятью формы для обоснованного проектирования силоприводов деформирующих устройств. Создана линейка универсальных многозвенных силоприводов с усилием от 500 до 10000 Н и перемещением от 1,0 до 8,0 мм. Разработаны и изготовлены действующие модели деформирующих устройств с силоприводом из материала с эффектом памяти формы.

Литература/References

1. Попов Е.А. Основы теории листовой штамповки. М.: Машиностроение, 1977. 283 С.
Popov E.A. Fundamentals of the theory of sheet stamping. Moscow: Mashinostroenie, 1977 (In Russ.).
2. Романовский В.П. Справочник по холодной штамповке. Л.: Машиностроение, 1979.
Romanovsky V.P. Handbook of cold stamping. Leningrad: Mashinostroenie, 1979 (In Russ.).
3. Banabic D. Sheet metal forming processes. Constitutive modelling and numerical simulation. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
4. Дурандин М.М., Рымзин Н.П., Шихов Н.А. Штампы для холодной штамповки мелких деталей. Альбом конструкций и схем. М.: Машиностроение, 1978.
Durandin M.M., Rymzin N.P., Shikhov N.A. Stamps for cold stamping of small parts. Album of designs and diagrams. Moscow: Mashinostroenie, 1978 (In Russ.).
5. Булдакова Т.А., Войтенко Ю.В., Лихачев В.А., Разов А.М. Термомеханические циклы мартенситных преобразователей энергии. *Инж.-физ. журн.* 1990. Т. 59. No. 2. С. 269—277.
Buldakova T.A., Voitenko Yu.V., Likhachev V.A., Razov A.M. Thermomechanical cycles of martensitic energy converters. Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal. 1990. Vol. 59. No. 2. P. 269—277 (In Russ.).
6. Тихонов А.С. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981.
Tikhonov A.S. Application of the shape memory effect in modern mechanical engineering. Moscow: Mashinostroenie, 1981 (In Russ.).
7. Lambert T.R., Gurley A., Kubik K., Beale D., Broughton R. Numerical heat transfer modelling of SMA actuators and model comparison. *Conf. on smart materials, adaptive structures and intelligent systems*. 2017. Vol. 2. DOI: 10.1115/SMASIS2017-3725.
8. Остропико Е.С. Исследование функциональности рабочих элементов с памятью формы: Дис. канд. физ.-мат. наук. СПб: СПбГУ, 2018.
Ostropiko E.S. The study of the functionality of working elements with form memory: Dissertation of PhD. Saint-Petersburg: SPbGU, 2018 (In Russ.).
9. Concilio A., Lecce L. Shape memory alloy engineering: For aerospace, structural and biomedical applications. Elsevier Inc., 2014. DOI: 10.1016/C2012-0-07151-7.
10. Оуэн В. Эффекты запоминания формы и их применение. В сб.: *Эффект памяти формы в сплавах*. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. С. 254—273.
Ouen V. The effects of shape memorization and their application. In: Shape memory effect in alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979. P. 254—273 (In Russ.).
11. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Mater. Design*. 2014. Vol. 56. P. 1078—1113. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.
12. Balasubramanian M., Srimath R., Vignesh L., Rajesh S. Application of shape memory alloys in engineering: A review. In: *Int. conf. on advances in thermal engineering and applications (ICATEA 2021)* (Tamil Nadu, 19—20 March 2021). *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. Vol. 2054. P. 1—11. DOI: 10.1088/1742-6596/2054/1/012078.
13. Глуценков В.А., Феоктистов В.С. Пресс с силоприводом из сплава с памятью формы. *Кузн.-штамп. пр-во*. 1986. No. 4. С. 21—22.
Glushchenkov V.A., Feoktistov V.S. A press with a power drive made of an alloy with shape memory. Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. 1986. No. 4. P. 21—22 (In Russ.).
14. Ерофеев В.Л., Пряхин А.С., Семенов П.Д. Термодинамика и теория теплообмена. М.: Изд-во «Юрайт», 2020.
Erofeev V.L., Pryakhin A.S., Semenov P.D. Thermodynamics and theory of heat transfer. Moscow: Izd-vo «Yurait», 2020 (In Russ.).
15. Иванцов Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск; М.: Металлургиздат, 1948.
Ivantsov G.P. Heating of metal (theory and methods of calculation). Sverdlovsk; Moscow: Metallurgizdat, 1948 (In Russ.).
16. Егоров Ю.А., Юсупов Р.Ю., Глуценков В.А., Алехина В.К.

- Электротермический силовой привод: Пат. 163932 (РФ). 2015.
- Egorov Yu.A., Jusupov R.Yu., Glushhenkov V.A., Alekhina V.K. Electrothermal power drive: Pat. 163932 (RF). 2015 (In Russ.).
17. Алехина В.К., Бикбаев Р.М., Глушников В.А., Гречников Ф.В. Использование материалов с памятью формы в технических устройствах. *Вестн. машиностроения*. 2019. No. 9. С. 63—65.
Alekhina V.K., Bikbaev R.M., Glushchenkov V.A., Grechnikov F.V. Applications of shape memory. *Russ. Eng. Res.* 2019. Vol. 39. P. 1043—1045.
 18. Novak V., Sittner P., Dayananda G.N., Braz-Fernandes F.M., Mahesh K.K. Electric resistance variation of NiTi shape memory alloy wires in thermomechanical tests. Experiments and simulation. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 481—482. P. 127—133. DOI: 10.1016/j.msea.2007.02.162.
 19. Christ D., Reese S. A finite element model for shape memory alloys considering thermomechanical couplings at large strains. *Int. J. Solids Struct.* 2009. Vol. 46 (20). P. 3694—3709. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2009.06.017.
 20. Шкловец А.О., Мелентьев В.С. Работа в САЕ-пакете Ansys Mechanical: конструкционный анализ методом конечных элементов. Учеб. пос. Самара: Изд-во Самарского ун-та, 2018.
Shklovets A.O., Melent'yev V.S. Work in the Ansys Mechanical CAE package: structural analysis by the finite element method. Samara: Izd-vo Samarskogo universiteta, 2018 (In Russ.).
 21. Guan J.H., Pei Y.C., Wu J.T. A driving strategy of shape memory alloy wires with electric resistance modeled by logistic function for power consumption reduction. *Mechan. Syst. Signal Process.* 2021. Vol. 160. P. 4—6 DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.107839.
 22. Глушников В.А., Алехина В.К. Термический пресс-штамп: Пат. 205272 (РФ). 2021.
Glushchenkov V.A., Alekhina V.K. Thermal press stamp: Pat. 205272 (RF). 2021 (In Russ.).

Конечно-элементный анализ напряженно-деформированного состояния очага деформации заготовки из УМЗ Ti Grade 4, подвергнутой безабразивной ультразвуковой финишной обработке

© 2022 г. Р.Н. Асфандияров^{1,3}, Г.И. Рааб², Д.В. Гундеров^{1,3}, Д.А. Аксенов^{1,3}, А.Г. Рааб³

¹ Институт физики молекул и кристаллов (ИФМК)

Уфимского федерального исследовательского центра РАН (УФИЦ РАН), г. Уфа, Россия

² Магнитогорский государственный технический университет

им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск, Россия

³ Уфимский государственный авиационный технический университет (УГАТУ), г. Уфа, Россия

Статья поступила в редакцию 27.03.2022 г., доработана 29.04.2022 г., подписана в печать 04.07.2022 г.

Аннотация: Эффективным подходом к повышению сопротивления усталости металлических изделий является создание на поверхности изделия сжимающих остаточных напряжений с помощью его обработки методами поверхностного пластического деформирования (ППД). Один из эффективных методов ППД – процесс безабразивной ультразвуковой финишной обработки (БУФО). Также известным подходом к повышению механических характеристик, в том числе усталостного сопротивления, является создание в изделии ультрамелкозернистого (УМЗ) структурного состояния. Настоящая работа посвящена исследованию с помощью конечно-элементного анализа напряженно-деформированного состояния УМЗ-заготовки, подвергнутой ППД методом БУФО. В качестве материала заготовки выбран технически чистый титан марки Grade 4 в УМЗ-состоянии, полученный методом равноканального углового прессования по схеме «Конформ» (РКУП-К). В ходе исследования проведен анализ напряженно-деформированного состояния очага деформации после однократного удара индентора с последующей разгрузкой в упругопластической постановке задачи. Рассмотрено влияние амплитуды колебаний индентора и его геометрических характеристик на радиальные остаточные напряжения, в том числе глубину их залегания, среднее нормальное напряжение и интенсивность деформации. Установлено, что с увеличением радиуса индентора снижается значение интенсивности деформации (e). Характер распределения параметра e – градиентный, с уменьшением значений от поверхности к центру заготовки. Анализ результатов моделирования показывает, что радиальные остаточные напряжения в области очага деформации являются преимущественно сжимающими и, соответственно, позволят повысить сопротивление усталости готового изделия. Выявлено, что с увеличением амплитуды колебаний индентора возрастают и значения сжимающих радиальных остаточных напряжений – их максимум достигает 540 МПа при амплитуде 75 мкм с глубиной залегания этих напряжений до 0,3 мм. Увеличение радиуса индентора, т.е. фактически площади контакта, ведет к повышению величины сжимающих радиальных остаточных напряжений, причем практически линейно.

Ключевые слова: безабразивная ультразвуковая финишная обработка, конечно-элементное компьютерное моделирование, напряженно-деформированное состояние, радиальные остаточные напряжения, УМЗ, титан Grade 4.

Асфандияров Р.Н. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН (450054, г. Уфа, пр. Октября, 71). E-mail: a.r.n@list.ru.

Рааб Г.И. – докт. техн. наук., вед. науч. сотр. Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38). E-mail: giraab@mail.ru.

Гундеров Д.В. – докт. физ.-мат. наук., вед. науч. сотр. лаборатории физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН. E-mail: dimagun@mail.ru.

Аксенов Д.А. – мл. науч. сотр. лаборатории физики твердого тела ИФМК УФИЦ РАН. E-mail: aksyonovda@mail.ru.

Рааб А.Г. – канд. техн. наук, науч. сотр. Научно-исследовательского института физики перспективных материалов УГАТУ (450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12). E-mail: agraab@mail.ru.

Для цитирования: Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И., Гундеров Д.В., Аксенов Д.А., Рааб А.Г. Конечно-элементный анализ напряженно-деформированного состояния очага деформации заготовки из УМЗ Ti Grade 4, подвергнутой безабразивной ультразвуковой финишной обработке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 5. С. 36–45.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-36-45.

Finite element analysis of stress-strain state of the deformation zone of a UFG Ti Grade 4 workpiece subjected to abrasive-free ultrasonic finishing

R.N. Asfandiyarov^{1,3}, G.I. Raab², D.V. Gunderov^{1,3}, D.A. Aksenov^{1,3}, A.G. Raab³

¹ Institute of Molecules and Crystals Physics of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IMCP UFRC RAS), Ufa, Russia

² Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

³ Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia

Received 27.03.2022, revised 29.04.2022, accepted for publication 04.07.2022

Abstract: An effective approach to increasing the fatigue resistance of metal products is to create compressive residual stresses on the surface of the product using surface plastic deformation (SPD) processing. One of the effective SPD methods is the process of abrasive-free ultrasonic finishing (AFUF). Another well-known approach to improving mechanical properties including fatigue resistance is to create an ultrafine-grained (UFG) structural state in the product. This research focuses on the finite-element study of the stress-strain state of a UFG workpiece subjected to SPD by the AFUF method. Commercially pure Grade 4 titanium in the UFG state obtained by the ECAP-Conform method was chosen as a workpiece material. In the course of the study, the stress-strain state of the deformation zone was analyzed after a single indentation with subsequent unloading under the elastic-plastic scenario. The effect of the indenter oscillation amplitude and its geometry on radial residual stresses including their depth of occurrence, average normal stress and strain intensity was analyzed. It was found that as the indenter radius increases, the strain intensity (ϵ) value decreases. The ϵ parameter distribution has a gradient nature with a decrease in values from the surface to the center of the workpiece. An analysis of simulation results shows that radial residual stresses in the deformation zone are predominantly compressive, and, accordingly, they will increase the fatigue resistance of the finished product. It was established that as the indenter oscillation amplitude increases, the values of compressive radial residual stresses also increase. Their maximum values reach 540 MPa at an amplitude of 75 μm with the depth of these stresses up to 0.3 mm. An increase in the indenter radius, i.e. in fact the contact area, leads to an increase in the magnitude of compressive radial residual stresses with an almost linear behavior.

Keywords: abrasive-free ultrasonic finishing, finite element computer modeling, stress-strain state, radial residual stresses, UFG, Ti Grade 4.

Asfandiyarov R.N. — Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Laboratory of solid state physics of the Institute of Molecules and Crystals Physics of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IMCP UFRC RAS) (450054, Russia, Ufa, Oktyabrya ave., 71). E-mail: a.r.n@list.ru.

Raab G.I. — Dr. Sci. (Eng.), leading researcher of the Nosov Magnitogorsk State Technical University (455000, Russia, Magnitogorsk, Lenin ave., 38). E-mail: giraab@mail.ru.

Gunderov D.V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Laboratory of solid state physics, IMCP UFRC RAS. E-mail: dimagun@mail.ru.

Aksenov D.A. — junior researcher of the Laboratory of solid state physics, IMCP UFRC RAS. E-mail: aksyonovda@mail.ru.

Raab A.G. — Cand. Sci. (Eng.), researcher of the Research Institute of Physics of Advanced Materials of the Ufa State Aviation Technical University (450008, Russia, Ufa, K. Marks str., 12). E-mail: agraab@mail.ru.

For citation: Asfandiyarov R.N., Raab G.I., Gunderov D.V., Aksenov D.A., Raab A.G. Finite element analysis of stress-strain state of the deformation zone of a UFG Ti Grade 4 workpiece subjected to abrasive-free ultrasonic finishing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 36–45 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-36-45.

Введение

Циклические знакопеременные напряжения являются одним из основных факторов, приводящих к усталостному разрушению имплантатов, работающих в условиях активных нагрузок [1]. Исходя из этого, разработка и исследование подходов к обработке конструкционных материалов медицинского назначения для повышения сопротивления усталости представляют собой важную и актуальную задачу. В качестве материалов для имплантатов широко используются титан и его сплавы [2, 3] — этому способствуют такие их свойства, как хорошая биоинертность, высокая

коррозионная стойкость и т.д. Однако усталостные характеристики технически чистого титана не всегда удовлетворяют современным требованиям, а применение легирующих элементов в сплавах может оказывать негативное влияние на организм пациента. Одним из решений данной проблемы является использование технически чистого титана, например марки Grade 4, подвергнутого деформационной упрочняющей обработке. К перспективным видам обработки относятся методы, основанные на принципах интенсивной пластической деформации, ведущие к формированию

ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния, обеспечивающего повышенный комплекс свойств. Такие методы включают равноканальное угловое пресование, волочение со сдвигом, всестороннюю изотермическую ковку и др. [4—6].

Как правило, усталостное разрушение детали начинается на поверхности, где в условиях знакопеременных нагрузок под действием растягивающих напряжений и вследствие несовершенства рельефа на поверхности возникает микротрещина, которая развивается вплоть до разрушения [7—10]. Однако если в поверхностном слое присутствуют сжимающие остаточные напряжения, то вероятность появления трещин снижается. Это объясняется тем, что при нагрузке приложенные растягивающие напряжения будут суммироваться со сжимающими остаточными напряжениями и, таким образом, суммарное напряжение, действующее на изделие, будет меньше.

Исследования показывают, что для повышения сопротивления усталости титана и его сплавов весьма эффективными являются методы поверхностно-пластического деформирования (ППД). К ним относятся обдувка дробью, обкатка роликами, ультразвуковая обработка поверхности и др. [11—13]. Как правило, в поверхностном слое, порядка сотен мкм, осуществляется интенсивное измельчение структуры с градиентным распределением по размеру зерна, с преобладанием более мелких зерен ближе к поверхности. Но главное, при такой обработке формируются остаточные сжимающие напряжения, а также происходит снижение шероховатости поверхности, что в итоге приводит к существенному повышению сопротивления усталости готового изделия.

Анализ литературы показал, что на текущий момент комплексных исследований обработки металлов в УМЗ-состоянии методами поверхностно-пластического деформирования нет. Однако, исходя из вышесказанного, исследования в этом направлении могут иметь перспективы развития.

Среди различных методов ППД стоит выделить безабразивную ультразвуковую финишную обработку (БУФО). Процесс БУФО представляет собой импульсно-упрочняющую чистовую обработку с использованием ультразвуковых колебаний. Данный метод ППД заключается в поверхностном пластическом деформировании обрабатываемой заготовки посредством механических колебаний деформирующего инструмента с ультразвуковой частотой. Механические колебания обеспечива-

ются ультразвуковым генератором, магнитострикционным преобразователем и волноводом-концентратором [14].

Основной задачей БУФО является упрочняющая отделочная обработка, т.е. снижение шероховатости поверхности и ее упрочнение, при этом происходит формирование преимущественно сжимающих остаточных напряжений на поверхности. Результаты исследований показывают, что применение БУФО позволяет достигать существенного повышения усталостной прочности титана, вплоть до 50 % [15]. Также градиентное по размеру зерна измельчение структуры приводит к повышению ряда других эксплуатационных характеристик [16—20].

Выбор режима обработки методом БУФО зависит от довольно большого количества взаимосвязанных между собой технологических параметров, среди которых ключевыми являются: шаг подачи инструмента, определяющий перекрытие между обработанными областями после ударов индентора; статическая сила прижатия индентора к обрабатываемой заготовке; мощность ультразвукового генератора, определяющая амплитуду механических колебаний индентора, т.е. фактически глубину проработки; геометрические параметры индентора. К преимуществам обработки методом БУФО стоит отнести то, что оборудование для нее можно устанавливать на различные виды металлообрабатывающих станков: например, на токарный — обработка деталей вращения, фрезерный — обработка деталей плоской конфигурации и т.д. [21—24].

Колебания индентора в процессе БУФО происходят с частотой 22 кГц, т.е. задается очень высокая скорость деформации. Это сильно усложняет исследование поведения материалов при такой обработке. Большое количество различных комбинаций технологических параметров также затрудняет исследования, в том числе напряженно-деформированного состояния заготовки. Таким образом, экспериментальные исследования процесса БУФО представляют собой непростую научно-техническую задачу. Однако развитие конечно-элементного моделирования (КЭМ) позволяет решить эту задачу и изучить сложный ударный процесс. С помощью КЭМ становится возможным провести детальные исследования влияния различных технологических параметров на напряженно-деформированное состояние, которое в итоге определяет результат деформационной обработки.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование напряженно-деформированного состояния цилиндрической заготовки из технически чистого титана марки Grade 4 в УМЗ-состоянии, подвергнутой безабразивной ультразвуковой финишной обработке. Так как остаточные напряжения оказывают существенное влияние на усталостные свойства конечных изделий, то особое внимание уделено изучению влияния на их величину и глубину залегания амплитуды колебаний и геометрических параметров индентора.

Постановка задачи и условия проведения моделирования

Для конечно-элементного моделирования БУФО технически чистого титана марки Grade 4 в УМЗ-состоянии использовался программный комплекс «Defom 3D». В целом процесс БУФО — это многократное воздействие на заготовку, и для моделирования полного процесса обработки потребуется большой объем расчетов и, соответственно, значительное время. В связи с этим проводилось моделирование одиночного удара с различными контролируемыми параметрами с последующим разгрузением заготовки в упругопластической постановке задачи. Полученные результаты при разработке и исследовании модели в постановке с одиночным ударом можно будет в дальнейшем применить для проведения моделирования процесса с многократным воздействием индентора.

С помощью программного комплекса твердотельного моделирования «Компас 3D» были созданы модели заготовки и оснастки, показанные на рис. 1. В ходе моделирования проводилась имитация установки заготовки на токарном станке: заготовка 1 одним концом была зафиксирована в патроне 2, а другим — одета на конусную оправку 3. Индентор 4 совершает возвратно-поступательное движение в направлениях, указанных стрелкой.

В качестве постоянной величины, на основе литературных данных [21–24], была принята частота колебаний индентора, равная 22 кГц. Время деформирования при этом составляет 22,7 мкс. Начальная скорость индентора, согласно [25], определяется формулой

$$V_{\text{нач}} = 2Af, \quad (1)$$

где f — частота колебаний индентора, кГц; A — амплитуда его колебаний, мкм.

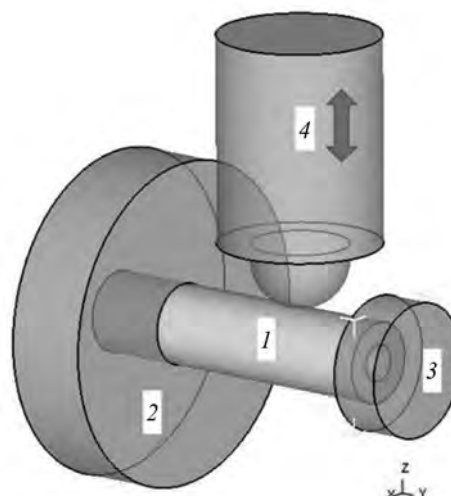


Рис. 1. Сборка 3D-моделей оснастки и заготовки для моделирования процесса БУФО

1 — заготовка; 2 — патрон станка; 3 — конусная оправка; 4 — индентор

Fig. 1. Assembly of 3D-models of tooling and a workpiece for AFUF process simulation

1 — workpiece; 2 — machine tool chuck; 3 — taper arbor; 4 — indenter

Для исследований были выбраны 3 варианта скоростей движения индентора при постоянном времени удара: 1100, 2200 и 3300 мм/с.

В процессе удара установкой БУФО совершается некоторая работа, которая далее преобразуется в кинетическую энергию индентора, а та, в свою очередь, — в энергию деформации: часть энергии затрачивается на трение, а часть — на разогрев. В разработанной конечно-элементной модели индентор совершает 1 цикл возвратно-поступательного движения (в течение 22,7 мкс происходит деформирование) с последующим отведением индентора в обратную сторону, т.е. процессом разгрузки. Моделирование процесса разгрузки необходимо для получения данных по остаточным напряжениям. Время, требуемое для процесса разгрузки, определяли по графику «энергия—время». Согласно полученным данным, время от начала удара до разгрузки (т.е. одного цикла) составило 47,7 мкс.

В реальном процессе на степень проработки оказывается совместное воздействие статической силы прижатия и амплитуды колебаний индентора, и точно разделить их вклад — нетривиальная задача. Исходя из этого было принято решение при моделировании оценивать фактическую величину

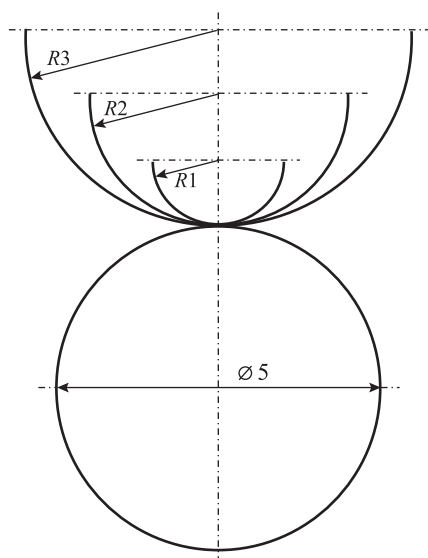


Рис. 2. Вариации радиуса закругления индентора

Fig. 2. Variations of indenter bending radius

внедрения индентора в выбранных временных и скоростных условиях.

Следующим фактором, оказывающим существенное влияние на результат БУФО, являются геометрические характеристики индентора. От формы, размеров, чистоты поверхности индентора зависят такие параметры обработанной поверхности, как напряженно-деформированное состояние, шероховатость, чистота и т.д. В настоящем исследовании был проведен анализ трех вариантов радиуса закругления индентора: $R1 = 1$ мм, $R2 = 2$ мм, $R3 = 3$ мм (рис. 2).

Граничные условия и принятые допущения. Материалом для проведения исследований выбран технически чистый титан марки Grade 4 в УМЗ-состоянии, полученный методом равноканального углового прессования по схеме «Конформ» (РКУП-К). История деформирования оказывает существенное влияние на конечный результат деформационной обработки. Однако для того, чтобы оценить влияние на напряженно-деформированное состояние заготовки именно процесса БУФО, было принято решение моделирование предварительной РКУП-К-обработки не проводить, а УМЗ-состояние учесть с помощью кривых упрочнения для материала после такой обработки. Кривые деформационного упрочнения и упругие свойства данного материала заданы на основе литературных данных [26, 27]. Для получения данных по остаточным напряжениям моделирование проводилось

в упругопластической постановке, т.е. материал заготовки в исходном состоянии принят упругопластическим. При этом, исходя из вышесказанного, материал заготовки является изотропным, и в нем отсутствуют начальные напряжения и деформации, а оснастка задана как абсолютно жесткое тело.

Трехмерные твердотельные модели заготовки и оснастки были созданы с помощью системы CAD—КОМПАС-3D и сохранены в формате «stl». Заготовка представляет собой цилиндр длиной 20 мм с диаметром 5 мм. Была сгенерирована сетка конечных элементов с локальным сгущением в области очага деформации (рис. 3). Данное локальное сгущение повышает точность результатов. Конечные элементы представлены в виде тетраэдров — их количество выбиралось исходя из предварительно проведенных расчетов и составило 30 000. Моделирование проводилось с учетом компенсации объема модели заготовки. Модели инструментов на конечно-элементную сетку не разбивали.

Так как проводили моделирование объемной схемы деформации с высокими контактными напряжениями, то был использован фактор трения по Зибелю. На основе литературных данных [28] фактор трения принимали равным 0,3. На контактных поверхностях оснастки было задано условие непроницаемости.

Моделирование осуществлялось с постоянным шагом по времени, равным $2,27 \cdot 10^{-7}$ с. Использовался решатель разреженных матриц с итерациями по методу Ньютона—Рафсона. Конечно-элементная модель описывала движение сплошной среды на основе подхода Лагранжа.

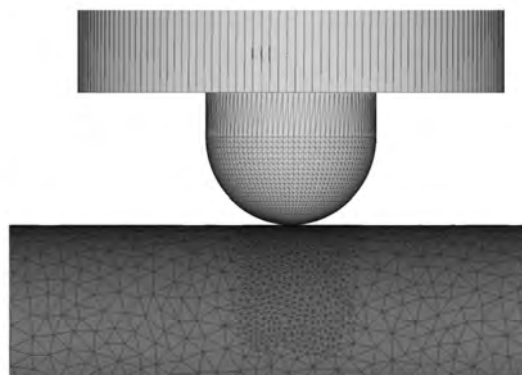


Рис. 3. Конечно-элементная сетка на заготовке

Fig. 3. Finite-element mesh on the workpiece

Результаты моделирования и их обсуждение

Деформированное состояние. На рис. 4 изображено распределение интенсивности деформации (e_i) для варианта обработки с радиусом инструмента $R3$ и амплитудой колебаний индентора $A = 50$ мкм. Здесь и далее приведены амплитуды, рассчитанные по формуле (1), т.е. величины внедрения индентора в заготовку. Распределение является градиентным, с максимальным значением e на поверхности в области касания индентора и в приповерхностном слое. Такое распределение является закономерным и характерным для всех рассмотренных случаев.

Увеличение амплитуды колебаний индентора (скорости) ведет к повышению интенсивности деформации. При большем радиусе индентора происходит увеличение отпечатка, однако при этом уменьшается максимальное значение величины интенсивности деформации. Например, изменение радиуса с 1 до 3 мм для амплитуды $A = 75$ мкм приводит к снижению e в 1,8 раза. Это можно объяснить тем, что в случае применения индентора с меньшим радиусом площадь воздействия соответственно меньше, а величина интенсивности напряжений при одной и той же амплитуде больше, так при уменьшении радиуса с 3 до 1 мм величина интенсивности напряжений растет с 1150 до 1300 МПа.

Как видно из рис. 5, максимальные величины e_i наблюдаются для варианта с радиусом 1 мм ($R1$)

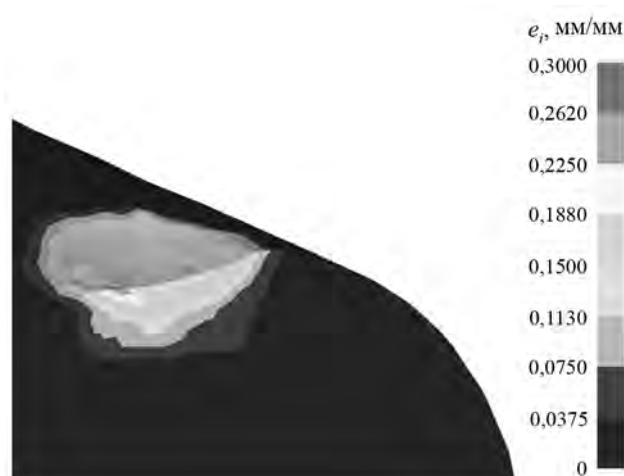


Рис. 4. Распределение интенсивности деформации (e_i) для случая $R3$ и $A = 75$ мкм

Fig. 4. Deformation intensity (e_i) distribution for case $R3$ and $A = 75$ μm

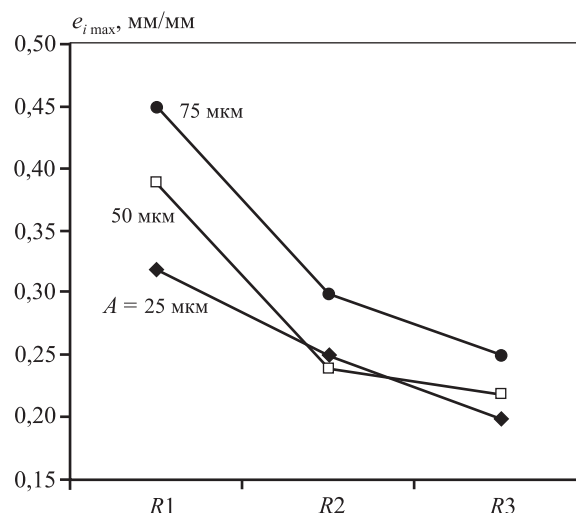


Рис. 5. Зависимость максимальных значений интенсивности деформации ($e_{i \max}$) от радиуса инструмента при разных амплитудах колебания индентора

Fig. 5. Maximum deformation intensity values ($e_{i \max}$) as a function of tool radius at different indenter oscillation amplitudes

и достигают значений $e_i = 0,45$ при амплитуде индентора 75 мкм. Стоит отметить, что увеличение радиуса инструмента ведет к снижению разницы между максимальными значениями интенсивности деформации для разных величин амплитуды колебаний. Так, при радиусе $R1$ разница между значениями e_i для $A = 25$ и 75 мкм составляет порядка 30 %, при $R3$ она равна 20 %, а в случае $R2$ и $R3$ для $A = 25$ и 50 мкм разницы практически не наблюдается.

Напряженное состояние. Для оценки напряженного состояния рассматривались следующие параметры: среднее нормальное напряжение, остаточные радиальные напряжения и глубина их залегания.

Среднее нормальное напряжение. Данный показатель характеризует схему напряженного состояния в момент удара. Так, в случае преобладания сжимающих напряжений схема считается «мягкой», с меньшей вероятностью образования дефектов, а преобладающие растягивающие напряжения, наоборот, характеризуют схему как «жесткую», с большей вероятностью дефектов или даже разрушения заготовки в процессе обработки.

На рис. 6 представлено распределение среднего нормального напряжения в очаге деформации при БУФО ($R3$, $A = 75$ мкм). Данное распределение характерно для всех проанализированных случаев,

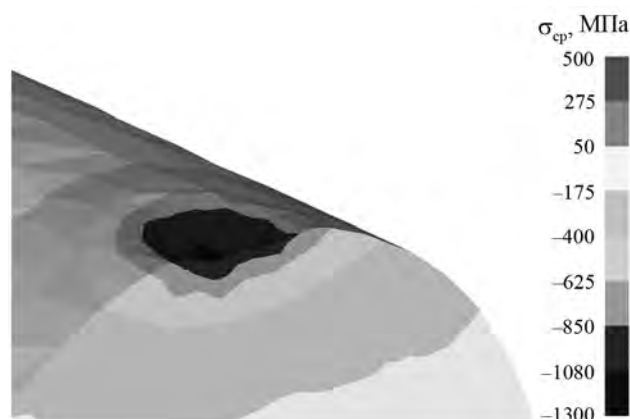


Рис. 6. Распределение среднего нормального напряжения ($\sigma_{ср}$) в поперечном сечении заготовки для случая R3 и $A = 75$ мкм

Fig. 6. Average normal stress (σ_{av}) distribution across the workpiece cross section for case R3 and $A = 75$ μm

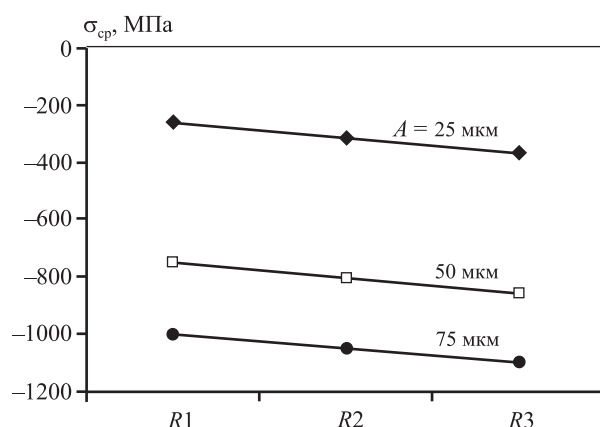


Рис. 7. Зависимость среднего нормального напряжения ($\sigma_{ср}$) от радиуса инструмента при разных амплитудах колебаний индентора

Fig. 7. Average normal stress (σ_{av}) as a function of tool radius at different indenter oscillation amplitudes

преобладающими являются сжимающие напряжения. Объяснить это можно тем, что фактически реализуется схема осадки. Вокруг отпечатка при этом наблюдается растягивающее напряжение, однако оно незначительно по величине и существенного влияния на процесс обработки не оказывает. Увеличение амплитуды колебаний закономерно повышает необходимую силу, а соответственно, и уровень напряжения. Некоторую роль играет величина радиуса инструмента, так как определяет площадь, и ее увеличение также ведет к повышению напряжения. Согласно полученным данным (рис. 7), максимальные сжимающие напряжения

характерны для амплитуды 75 мкм и достигают 1000—1100 МПа. Таким образом, вне зависимости от радиуса инструмента и амплитуды колебаний индентора схема напряженного состояния при БУФО является «мягкой».

Остаточные радиальные напряжения и глубина их залегания. Одной из наиболее важных характеристик поверхностного слоя изделий, работающих в условиях знакопеременных нагрузок, являются остаточные напряжения — напряжения, действующие в изделии после любых видов механического и термического воздействия. В случае цилиндрических деталей обычно используются понятия осевых, окружных и радиальных остаточных напряжений. Остаточные напряжения оказывают значительное влияние на сопротивление усталости деталей. Сжимающие остаточные напряжения повышают характеристики сопротивления усталости деталей, растягивающие — наоборот, снижают [20, 29, 30]. Для оценки эффективности упрочняющей обработки в настоящей работе ограничимся сравнительными исследованиями радиальных остаточных напряжений.

На рис. 8 показано распределение радиальных остаточных напряжений в поперечном сечении заготовки для R3 и $A = 50$ мкм.

Моделирование показывает, что радиальные остаточные напряжения в области очага деформации — преимущественно сжимающие, их значения с возрастанием амплитуды колебаний увеличива-



Рис. 8. Глубина залегания и распределение радиальных остаточных напряжений (σ_r) в поперечном сечении заготовки для R3 и $A = 50$ мкм

Fig. 8. Depth of occurrence and residual stress (σ_r) distribution across the workpiece cross section for R3 and $A = 50$ μm

ются. Формирование сжимающих напряжений, как и в случае среднего нормального напряжения, можно связать с реализацией схемы осадки. Вокруг отпечатка также наблюдаются растягивающие напряжения, однако в случае остаточных напряжений в условиях многократного воздействия индентора они могут оказать влияние на конечный результат. Как видно из данных рис. 9, и величина радиуса инструмента, и амплитуда его колебаний в случае остаточных напряжений оказывают существенное влияние на итоговую величину напряжений. Вероятно, это связано с тем, что величина напряжений в ходе нагружения (обработки) определяет процесс релаксации, и зависимость при этом не является линейной. Максимальные значения наблюдаются в случае амплитуды колебаний, равной 75 мкм, и достигают 540 МПа (см. рис. 9).

Исследования показали, что с увеличением радиуса инструмента, т.е. фактически с расширением площади контакта величина остаточных радиальных напряжений возрастает. Стоит обратить внимание на то, что величина интенсивности напряжений ведет себя наоборот, т.е. снижается с увеличением радиуса индентора, что требует дополнительных исследований. Разница при этом довольно существенна и может достигать более 2 раз. Из картины распределения радиальных остаточных напряжений (см. рис. 8) видно что оно градиентное, с максимальными значениями σ_r под индентором с дальнейшим уменьшением к центру заготовки. Данная картина характерна для всех рассмотренных случаев. Глубина залегания

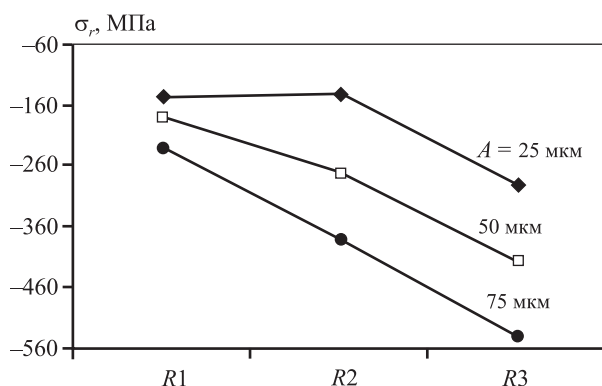


Рис. 9. Зависимость радиальных остаточных напряжений (σ_r) от радиуса инструмента при разных амплитудах колебаний индентора

Fig. 9. Radial residual stresses (σ_r) as a function of tool radius at different indenter oscillation amplitudes

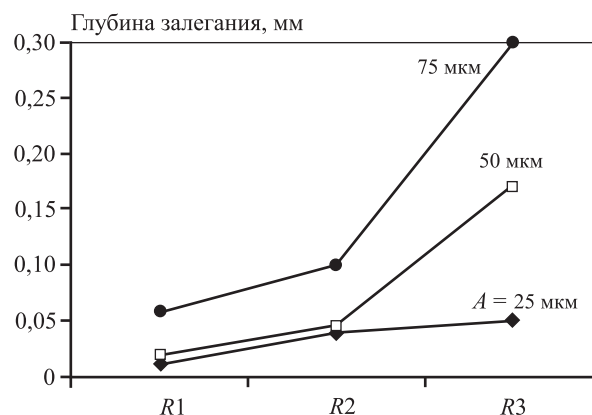


Рис. 10. Зависимость глубины залегания радиальных остаточных напряжений от радиуса инструмента при разных амплитудах колебаний индентора

Fig. 10. Depth of radial residual stress occurrence as a function of tool radius at different indenter oscillation amplitudes

(рис. 10) также зависит и от радиуса индентора. Так, в случае R1 и R2 разница глубины залегания составляет порядка 2 раз, в то время как между R2 и R3 разница достигает уже 3 раз.

Заключение

Методом конечно-элементного компьютерного моделирования проведено исследование напряженно-деформированного состояния очага деформации заготовки из технически чистого титана марки Grade 4 в процессе безабразивной ультразвуковой финишной обработки при воздействии индентора с амплитудой колебаний 25–75 мкм и радиусами закругления 1–3 мм. Установлено, что с увеличением радиуса индентора уменьшается значение интенсивности деформации ϵ_i . Характер распределения показателя ϵ градиентный, с уменьшением значений от поверхности к центру заготовки. Максимальные величины ϵ_i наблюдаются для варианта с радиусом 1 мм и достигают значений 0,45 при глубине проработки 75 мкм.

Схема напряженного состояния при БУФО является «мягкой», т.е. преобладающими в очаге деформации являются сжимающие напряжения. Согласно полученным данным, максимальные сжимающие напряжения наблюдаются в случае амплитуды колебаний, равной 75 мкм, и достигают 1000–1100 МПа.

Анализ результатов моделирования показывает, что радиальные остаточные напряжения

в области очага деформации преимущественно сжимающие и, соответственно позволяют увеличить сопротивление усталости готового изделия. Установлено, что с ростом амплитуды колебаний индентора увеличиваются и значения сжимающих радиальных остаточных напряжений. Максимальные значения достигают 540 МПа при $A = 75$ мкм. Глубина залегания этих напряжений при этом составляет 0,3 мм. Увеличение радиуса индентора, т.е. фактически площади контакта, ведет к повышению величины сжимающих радиальных остаточных напряжений, причем практически линейно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00124, <https://rscf.ru/project/21-79-00124/>

Acknowledgments. The research was funded by Grant of the Russian Science Foundation No. 21-79-00124, <https://rscf.ru/project/21-79-00124/>

Литература/References

1. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов. М.: Наука, 2002.
Terentiev V.F. Fatigue of materials. Moscow: Nauka, 2002 (In Russ.).
2. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in medicine. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
3. Elias C.N., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A. Bio-medical applications of titanium and its alloys. *JOM*. 2008. Vol. 60. P. 46–49. DOI: 10.1007/s11837-008-0031-1.
4. Lowe T., Valiev R.Z. Investigations and applications of severe plastic deformation: NATO Science Partnership Subser. 3. Springer Science & Business Media, 2000.
5. Zehetbauer M.J., Valiev R.Z. Nanomaterials by severe plastic deformation. John Wiley & Sons, 2006.
6. Segal V.M. Materials processing by simple shear. *Mater. Sci. Eng. A*. 1995. Vol. 197. P. 157–164.
7. Эрдеди А.А., Медведев Ю.А., Эрдеди Н.А. Техническая механика: Теоретическая механика. Сопротивление материалов. М.: Высш. шк., 1991.
Erdedi A.A., Medvedev Yu.A., Erdedi N.A. Technical mechanics: Theoretical mechanics. Strength of materials. Moscow: Vysshaya shkola, 1991 (In Russ.).
8. Pande C.S., Imam M.A., Srivatsan T.S. Fundamentals of fatigue crack initiation and propagation: A review. In: *Fatigue of materials advances and emergences in understanding*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2010. P. 1–18.
9. Li L., Kim M., Lee S., Bae M., Lee D. Influence of multiple ultrasonic impact treatments on surface roughness and wear performance of SUS301 steel. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 517–524.
10. Liu C.S., Liu D.X., Zhang X.H., Liu D., Ma A.M., Ao N., Xu X.C. Improving fatigue performance of Ti–6Al–4V alloy via ultrasonic surface rolling process. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35. P. 1555–1562.
11. Федчишин О.В., Трофимов В.В., Клименов В.А. Влияние ультразвуковой обработки на структуру и физико-механические свойства титана BT1-0. *Сиб. мед. журн.* 2009. No. 6. С. 189–192.
Fedchishin O.V., Trofimov V.V., Klimenov V.A. Effect of ultrasonic treatment on the structure and physical and mechanical properties of titanium VT1-0. Sibirskii Meditsinskii Zhurnal. 2009. No. 6. P. 189–192 (In Russ.).
12. Zhang H., Chiang R., Qin H.F., Ren Z.C., Hou X.N., Lin D., Doll G.L., Vasudevan V.K., Dong Y.L., Ye C. The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue performance of 3D-printed Ti64. *Int. J. Fatigue*. 2017. Vol. 103. P. 136–146.
13. Liu J., Suslov S., Ren Z.C., Dong Y.L., Ye C. Microstructure evolution in Ti64 subjected to laser-assisted ultrasonic nanocrystal surface modification. *Int. J. Mach. Tools. Manuf.* 2019. Vol. 136. P. 19–33.
14. Холопов Ю.В. Безабразивная ультразвуковая финишная обработка металлов — технология XXI века. *Металлообработка*. 2002. No. 4. С. 46–48.
Kholopov Yu.V. Non-abrasive ultrasonic finishing of metals — technology of the 21st century. Metalloobrabotka. 2002. No. 4. P. 46–48 (In Russ.).
15. Александров М.К., Папшева Н.Д., Акушская О.М. Ультразвуковое упрочнение деталей ГТД. *Вестн. Самар. гос. аэрокосм. уни-та*. 2011. No. 3 (27). С. 271–276.
Alexandrov M.K., Papsheva N.D., Akushskaya O.M. Ultrasonic hardening of GTD parts. Bulletin of Samara State Aerospace University. 2011. No. 3 (27). P. 271–276 (In Russ.).
16. Козлов Э.В., Громов В.Е., Коваленко В.В., Попова Н.А. Градиентные структуры в перлитной стали. Новокузнецк: СибГИУ, 2004.
Kozlov E.V., Gromov V.E., Kovalenko V.V., Popova N.A. Gradient structures in pearlitic steel. Novokuznetsk: SibGIU, 2004 (In Russ.).
17. Иванов Ю.Ф., Ефимов О.Ю., Попова Н.А., Коваленко В.В., Коновалов С.В., Громов В.Е., Козлов Э.В. Формирование градиентных структурно-фазовых состояний на наномасштабном уровне в прокатных валках. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2008. No. 4. С. 55–58.

- Ivanov Yu.F., Efimov O.Yu., Popova N.A., Kovalenko V.V., Konovalov S.V., Gromov V.E., Kozlov E.V. Formation of gradient structural-phase states at the nanoscale level in rolling rolls. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2008. No. 4. P. 55–58 (In Russ.).
18. Lu K. Making strong nanomaterials ductile with gradients. *Science*. 2014. Vol. 345. P. 1455–1456.
 19. Kattoura M., Telang A., Mannava S.R., Qian D., Vasudevan V.K. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on residual stress, microstructure and fatigue behavior of ATI 718Plus alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 711. P. 364–377.
 20. Liu D., Liu D.X., Zhang X.H., Liu C.S., Ao N. Surface nanocrystallization of 17-4 precipitation-hardening stainless steel subjected to ultrasonic surface rolling process. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 726. P. 69–81.
 21. Müller M., Lebedev A., Svobodová J., Náprsková N., Lebedev P. Abrasive-free ultrasonic finishing of metals. *Manuf. Technol.* 2014. Vol. 14 (3). P. 366–370.
 22. Aleš Z., Pavlík J., Hromasová M., Svobodová J. Tribological properties of brass surfaces machined by abrasive — free ultrasonic finishing process. *Manuf. Technol.* 2019. Vol. 19 (1). P. 3–8.
 23. Клименов В.А., Ковалевская Ж.Г., Каминский П.П., Шаркеев Ю.П., Лотков А.И. Ультразвуковая поверхностная обработка — перспективный способ повышения ресурса работы деталей железнодорожного транспорта. *Вестн. СЧУ им. В. Даля*. 2010. Т. 152. No. 10. С. 117–121.
Klimenov V.A., Kovalevskaya Zh.G., Kaminskii P.P., Sharkeev Yu.P., Lotkov A.I. Ultrasonic surface treatment — a promising way to increase the service life of railway transport parts. *Bull. Dahl Nat. Res. Univ.* 2010. Vol. 152. No. 10. P. 117–121 (In Russ.).
 24. Ковалевская Ж.Г., Иванов Ю.Ф., Перевалова О.Б., Клименов В.А., Уваркин П.В. Исследование микроструктуры поверхностных слоев малоуглеродистой стали после точения и ультразвуковой финишной обработки. *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114. No. 1. С. 47–60.
Kovalevskaya Zh.G., Ivanov Yu.F., Perevalova O.B., Klimenov V.A., Uvarkin P.V. Investigation of microstructure of surface layers of low-carbon steel after turning and ultrasonic finishing. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2013. Vol. 114. No. 1. P. 47–60 (In Russ.).
 25. Chao Guo, Wang Zhijiang, Wang Dongpo, Hu Shengsun. Numerical analysis of the residual stress in ultrasonic impact treatment process with single-impact and two-impact models. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 347. P. 596–601.
 26. Gunderov D.V., Polyakov A.V., Churakova A.A., Semenova I.P., Raab G.I., Valiev R.Z., Gemaletdinova E., Sabirov I., Segurado J., Sitdikov V.D., Alexandrov I.V., Enikeev N.A. Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-Conform. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 562. P. 128–136. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.007.
 27. Sibum H., Güther V., Roidl O., Habashi F., Uwe H., Wolf H., Siemers C. Titanium, titanium alloys, and titanium compounds. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 2017. P. 1–35.
 28. Meier L., Schaal N., Wegener K. In-process measurement of the coefficient of friction on titanium. *Procedia CIRP*. 2017. Vol. 58. P. 163–168.
 29. Morikage Y., Igi S., Oi K., Jo Y., Murakami K., Gotoh K. Effect of compressive residual stress on fatigue crack propagation. *Procedia Eng.* 2015. Vol. 130. P. 1057–1065.
 30. Kodama S., Misawa H., Ohsumi K. Compressive residual stress on fatigue fractured surface. In: *Int. Conf. on residual stresses*. Dordrecht: Springer, 1989.

Формирование структуры и фазового состава литых алюмоматричных композитов при многократных переплавах

© 2022 г. Е.С. Прусов¹, В.Б. Деев^{2,3}, А.В. Аборкин¹,
А.А. Панфилов¹, А.В. Киреев¹

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

² Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

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

Статья поступила в редакцию 14.04.2022 г., доработана 10.05.2022 г., подписана в печать 12.05.2022 г.

Аннотация: Недостаточное понимание характера межфазного взаимодействия армирующих частиц с матричным сплавом при многократных переплавах литых композиционных материалов является одной из проблем, ограничивающих увеличение объемов их промышленного применения. Настоящая работа направлена на установление влияния многократных переплавок алюмоматричных композитов АК12 + 10 об.% SiC на сохранение и химическую стабильность армирующих частиц карбида кремния. Показано, что увеличение количества итераций переплава не сопровождается появлением новых фаз на границах раздела частиц с матрицей, что свидетельствует о стабильности армирующей фазы SiC в алюминиево-кремниевых расплавах при рассмотренных температурно-временных и концентрационных условиях. При повторных переплавах алюмоматричных композитов с карбидом кремния происходит смещение степени равномерности распределения частиц в сторону более однородного распределения (в среднем 0,81046 на первой итерации переплава, 0,6901 — на второй и 0,5609 — на третьей) и некоторое уменьшение их средних размеров (с 70,74 мкм на первой итерации до 65,76 мкм — на второй и 61,21 мкм — на третьей), по-видимому, за счет фрагментации частиц, приводящей к росту количества более мелкой фракции. При этом доля площади, занимаемой частицами на рассматриваемых участках шлифа, остается практически неизменной (10,9293, 10,9607 и 11,6483 % соответственно на 1-й, 2-й и 3-й итерациях переплава). В ходе повторных переплавок алюмоматричных композитов системы Al–SiC происходят процессы перераспределения армирующих частиц, приводящие к разрушению агломератов даже в отсутствие интенсивного перемешивания импеллером. За счет этого равномерность распределения частиц в структуре слитков вторичных алюмоматричных композитов может быть существенно улучшена.

Ключевые слова: литые алюмоматричные композиты, отходы производства, рециклинг, металлургическая переработка, структура и фазовый состав

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

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф. факультета машиностроения и автоматизации Уханьского текстильного университета (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), гл. науч. сотр. лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», профессор кафедры «Обработка металлов давлением» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: deev.vb@mail.ru.

Аборкин А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых. E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Панфилов А.А. — канд. техн. наук, проректор по образ. деятельности Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых. E-mail: panfilov-vlsu@mail.ru.

Киреев А.В. — зав. лабораториями кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых.
E-mail: ariant-tp@mail.ru.

Для цитирования: Прусов Е.С., Деев В.Б., Аборкин А.В., Панфилов А.А., Киреев А.В. Формирование структуры и фазового состава литых алюмоматричных композитов при многократных переплавах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 46–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-5-46-54.

Structure and phase composition formation of cast aluminum matrix composites during multiple remelting

E.S. Prusov¹, V.B. Deev^{2,3}, A.V. Aborkin¹, A.A. Panfilov¹, A.V. Kireev¹

¹ Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs, Vladimir, Russia

² Wuhan Textile University, Wuhan, China

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

Received 14.04.2022, revised 10.05.2022, accepted for publication 12.05.2022

Abstract: The lack of understanding as to the nature of interfacial interaction between reinforcing particles and the matrix alloy during repeated remelting of cast composite materials is one of the problems hindering the expansion of their industrial application. This research is aimed at establishing the effect of repeated remelting of AK12 + 10 vol.% SiC aluminum matrix composites on the retention and chemical stability of silicon carbide reinforcing particles. It is shown that an increase in the number of remelting iterations is not accompanied by any new phases appearing at the interfaces between particles and the matrix, which indicates the stability of the SiC reinforcing phase in aluminum-silicon melts under the considered temperature-time and concentration conditions. Repeated remelting of aluminum matrix composites with silicon carbide shifts the particle distribution uniformity towards a more uniform distribution degree (on average 0.81046 at the first remelting iteration, 0.6901 at the second one and 0.5609 at the third one) and slightly reduces their average sizes (from 70.74 μm at the first iteration to 65.76 μm at the second one and 61.21 μm at the third one), apparently due to particle fragmentation that leads to an increase in the quantity of finer particles. At the same time, the share of the area occupied by particles in the section regions under consideration remains practically unchanged (10.9293, 10.9607 and 11.6483 % at the first, second and third remelting iterations, respectively). In the course of repeated remelting of Al–SiC aluminum matrix composites, processes of reinforcing particle redistribution occur that lead to the destruction of agglomerates even without intensive mixing with an impeller. Due to this, the uniformity of particle distribution in the structure of secondary aluminum matrix composite ingots can be significantly improved.

Keywords: cast aluminum matrix composites, production waste, recycling, metallurgical processing, structure and phase composition.

Prusov E.S. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of functional and constructional materials technology, Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Russia, Vladimir, Gorkogo str., 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the School of mechanical engineering and automation of Wuhan Textile University (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China), chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», prof. of the Department of metal forming, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Aborkin A.V. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of mechanical engineering technology, Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs. E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Panfilov A.A. — Cand. Sci. (Eng.), vice-rector for educational activities, Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs. E-mail: panfilov-vlsu@mail.ru.

Kireev A.V. — head of laboratories, Department of functional and constructional materials technology, Vladimir State University n.a. A.G. and N.G. Stoletovs. E-mail: eprusov@mail.ru.

For citation: Prusov E.S., Deev V.B., Aborkin A.V., Panfilov A.A., Kireev A.V. Structure and phase composition formation of cast aluminum matrix composites during multiple remelting. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 46–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-5-46-54.

Введение

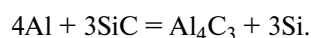
На протяжении последних десятилетий литые композиционные материалы (КМ) на основе алюминия и его сплавов находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности развитых стран мира [1–3]. Во многом это обусловлено тем, что за этот период был накоплен значительный объем экспериментальных данных по влиянию технологических параметров получения литых алюмоматричных композитов на формирование их структуры и свойств. В частности, ввод в металлическую матрицу высокопрочных,

высокомодульных, тугоплавких частиц дисперсной керамической фазы позволяет значительно повысить механические и трибологические свойства материалов при нормальных и повышенных температурах в сравнении с неармированными сплавами [4, 5].

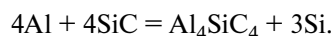
Алюмоматричные композиты отличаются высокими показателями удельной прочности и жесткости, размерной стабильностью, демпфирующими свойствами, износостойкостью в условиях сухого и абразивного трения [6, 7]. Это обуслови-

вают значительные перспективы их применения во многих высокотехнологичных сферах, включая общее и специальное машиностроение, автомобильную и авиакосмическую отрасли, атомную энергетику и др. [8]. Одними из наиболее широко используемых литых алюмоматричных композитов в настоящее время являются КМ на основе системы Al—SiC [9].

Металлургические методы получения алюмоматричных композитов с экзогенными частицами, базирующиеся на механическом замешивании порошкообразных частиц в матричный расплав с помощью импеллера, отличаются универсальностью, экономичностью и хорошей адаптируемостью к условиям промышленного производства [10]. Многочисленные исследования показывают, что ввод керамических частиц в алюминиевые расплавы сопровождается значительными технологическими трудностями, обусловленными плохой смачиваемостью частиц жидкими металлами [11—13]. Достижение достаточного уровня смачиваемости поверхности замешиваемых керамических частиц алюминиевым расплавом является необходимым условием образования прочной межфазной связи между компонентами литых алюмоматричных композитов для обеспечения заданного уровня механических свойств и эксплуатационных характеристик. С одной стороны, краевой угол смачивания частиц SiC алюминиевым расплавом уменьшается с ростом температуры [14], а с другой — повышение температуры расплава увеличивает вероятность протекания химических реакций между матрицей и армирующей фазой, приводящих к частичной или полной деградации частиц [15]. При этом основным продуктом такого взаимодействия в системе Al—SiC является карбид алюминия, образующийся по следующей реакции [16]:



Фаза Al_4C_3 является хрупкой, поэтому ее присутствие существенно ухудшает механические свойства литых изделий из композитов. Существует также возможность образования тройного соединения:



Не менее значимой технологической задачей является обеспечение равномерного распределения армирующих частиц в матричном расплаве и, в конечном итоге, в объеме затвердевшей ли-

той заготовки [17]. Равномерность распределения частиц удается улучшить за счет увеличения продолжительности замешивания [18], однако это сопряжено с интенсификацией межфазных реакций и риском эрозионного разрушения импеллера, что приведет к дополнительному насыщению расплава примесями. Таким образом, получение литых алюмоматричных композитов требуемого качества металлургическими методами неразрывно связано с поиском оптимальных температурно-временных параметров жидкофазного совмещения матрицы и армирующих частиц.

Вопросы взаимодействия компонентов литых алюмоматричных композитов также выходят на первый план при поиске эффективных способов их рециклинга. Образование отходов алюмоматричных КМ происходит как на различных стадиях технологического процесса изготовления изделий из них (производство отливок и слитков, деформационная и механическая обработка и др.), так и по завершении жизненного цикла последних. Недостаточное понимание характера межфазного взаимодействия армирующих частиц с матричным сплавом при многократных переплавах КМ является одной из проблем, ограничивающих увеличение объемов их применения [19]. При этом изучение поведения армирующих частиц при переплавах алюмоматричных композитов имеет важное значение не только для рециклинга отходов их производства и потребления, но и для промышленного использования чушковых композитов, поставляемых в качестве шихтовых материалов для изготовления фасонных отливок.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния многократных переплавов алюмоматричных композитов на сохранение и химическую стабильность армирующих частиц карбида кремния в структуре литого материала.

Методика исследований

В качестве матричного сплава для получения рециклируемых алюмоматричных композитов использовали промышленный силумин АК120ч (ГОСТ 1583-93), армирующими компонентами служили порошкообразные частицы карбида кремния зеленого 63С F220 (основная фракция 75—63 мкм). Плавку проводили в алундовых тиглях емкостью до 1 кг (по алюминию) в вертикальной электрической печи сопротивления типа GRAFICARBO (Италия). Порошковую составляющую шихты под-

вергали предварительной термической обработке в течение 2 ч при $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления адсорбированной влаги и других поверхностных загрязнений. Матричный сплав использовали в состоянии поставки, загружали кусками в подогретую до $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ печь и перегревали до температуры $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Механическое замешивание частиц осуществляли с помощью четырехлопастного импеллера из нержавеющей стали AISI 316 с нанесенным на него покрытием на основе оксида цинка. После снятия шлака в зону механического перемешивания расплава подавали навеску порошка SiC из расчета номинального содержания 10 об.% в готовом композите. Погружение вращающегося импеллера под поверхность жидкого металла сопровождалось образованием воронки, которая способствовала переносу подаваемых частиц с поверхности в объем матричного расплава. Продолжительность замешивания составляла 10 мин при частоте вращения импеллера 300 об/мин. По завершении ввода частиц с поверхности расплава снова снимали шлак и разливали полученную композиционную суспензию при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вертикальную стальную изложницу для получения слитков диаметром 20 мм и высотой 100 мм.

Для выявления сохранения или деградации армирующих частиц проводили 3 итерации переплава при фиксированных условиях (время выдержки 10 мин, температура плавки $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ на каждой из итераций) без использования импеллера, имитируя возможность применения вторичной шихты на производстве, не имеющем специального оборудования. При этом расплав перед разливкой в каждом случае тщательно перемешивали графитовым стержнем для устранения возможной структурной неоднородности.

Микроструктуру образцов изучали на нетравленных шлифах в режиме светлого поля с помощью инвертированного цифрового металлографического микроскопа «Raztek MRX9-D» (Россия), работающего под управлением программы «ToupView». Статистическую обработку металлографических изображений осуществляли с использованием свободно распространяемой программы «ImageJ v.1.53» (<https://imagej.nih.gov/ij>). Для каждого образца при проведении измерений отбирали произвольным образом не менее 5 различных участков шлифа. Для автоматизированного проведения математической оценки степени равномерности распределения армирую-

щих частиц в структуре КМ на основе анализа металлографических изображений применяли оригинальную программную разработку [20], обеспечивающую выполнение следующих функций: сегментация изображения структуры материала на локальные области, в каждой из которых производится анализ частиц; критериальное задание порогового уровня отбора частиц для анализа; определение размерных параметров частиц и занимаемой ими площади; вычисление степени равномерности распределения армирующих частиц. Оценка проводилась по репрезентативным металлографическим изображениям микроструктуры алюмоматричных композитов, снятым в различных частях слитка при малых увеличениях ($\times 50$). Для оценки степени равномерности распределения армирующих частиц изображения были бинаризованы с использованием 8-битной функции; затем определялся пороговый уровень отбора частиц для расчетов, при установке которого отсеивались объекты, не относящиеся к армирующим частицам. Изображение разбивалось на 48 равных ячеек путем создания квадратов размером 250×250 пикселей. Вычислялось общее количество частиц, после чего рассчитывалось среднее арифметическое их количество на единицу площади поверхности. Затем рассчитывали стандартное отклонение среднего числа частиц на единицу площади поверхности шлифа. На основании полученных данных определяли степень равномерности распределения частиц как отношение стандартного отклонения к среднему арифметическому их числа. Рассчитанная таким образом степень равномерности распределения частиц может принимать значения от 0 до 1, где нулевое значение признается совершенно однородным распределением, а значение 1 соответствует крайне неравномерному (кластеризованному) распределению. Кроме того, определялись размерные параметры частиц и площадь, занимаемая ими. Приводимые значения усредняли по рассмотренным участкам шлифа.

Исследования фазового состава исходных компонентов и литых КМ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке D8 ADVANCE (Bruker, Германия) при следующих условиях съемки: рентгеновская трубка — медная (CuK_{α} -излучение) с использованием никелевого фильтра, напряжение на рентгеновской трубке — 40 кВ, сила тока — 40 мА, скорость вращения гониометра — 4 град/мин, постоянная времени — 1 с,

скорость счета импульсов — $1 \cdot 10^4$ имп./с. Съемку выполняли в интервале углов $2\theta = 20\div 70^\circ$. Для идентификации фаз использовали базу дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ был проведен прямым методом.

Результаты и их обсуждение

Снимки микроструктуры литых образцов алюминоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC

при различных итерациях переплава приведены на рис. 1. На всех снимках выявляются структурные составляющие, характерные для матричного сплава АК12оч (дендриты α -твердого раствора и эвтектика ($\alpha + \text{Si}$)).

Распределение частиц SiC в структуре композитов на первой итерации переплава неравномерное, наблюдаются крупные скопления частиц, достигающие 400–500 мкм. Вместе с тем большинство таких конгломератов пропитаны расплавом, хотя

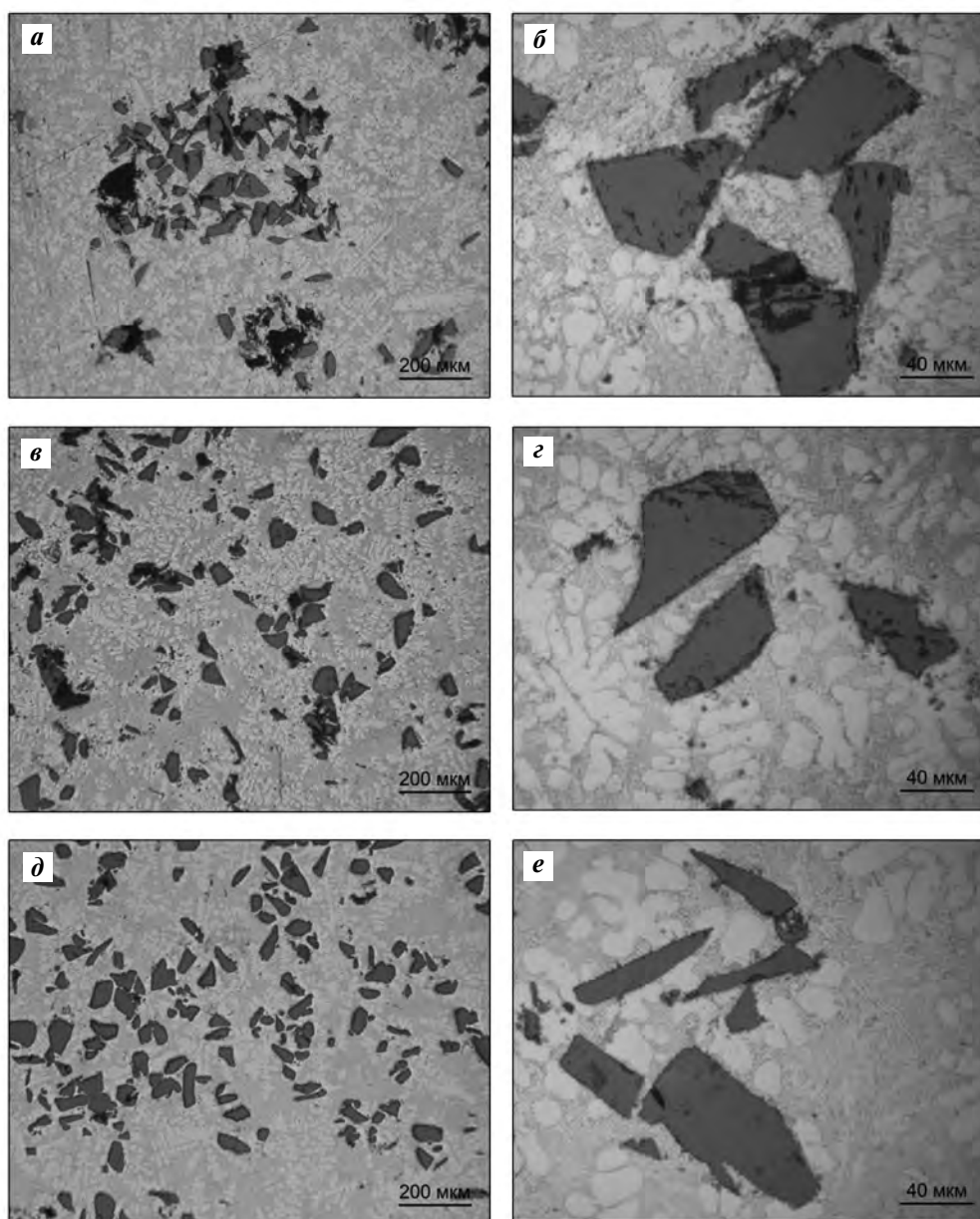


Рис. 1. Репрезентативные снимки микроструктуры алюминоматричного композита АК12оч + 10 об.% SiC на первой (а, б), второй (в, з) и третьей (д, е) итерациях переплава

Fig. 1. Representative images of the microstructure of the aluminum matrix composite AK12och + 10 vol.% SiC at the first (а, б), second (в, з) and third (д, е) remelting iterations

на отдельных участках имеются газовые пустоты, вызванные захватом воздуха при замешивании, характерным для технологии ввода армирующих частиц с помощью импеллера. Агломераты присутствуют по всему объему слитка. Оценка состояния межфазных границ свидетельствует о плотном контакте частиц с матрицей и хорошей адгезионной связи.

На второй итерации переплава происходит разрушение крупных агломератов. Распределение частиц по структуре композитов при повторных переплавах существенно улучшается. Увеличение количества итераций переплава не сопровождается появлением новых фаз на границах раздела частиц с матрицей, что свидетельствует о стабильности армирующей фазы SiC в алюминиево-кремниевых расплавах в рассмотренных температурно-концентрационных условиях. Количественные параметры микроструктуры рециклируемых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутых переплавам, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что при повторных переплавах алюмоматричных композитов с карбидом кремния происходит смещение степени равномерности распределения частиц в сторону более однородного распределения и некоторое уменьшение их средних размеров, по-видимому, за счет фрагментации частиц, приводящей к росту количества более мелкой фракции. При этом доля площади, занимаемой частицами на рассматриваемых участках шлифа, остается практически неизменной.

На рис. 2 приведены данные рентгеновской дифрактометрии матричного сплава и армирующих частиц SiC в исходном состоянии, а также композиционного материала АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутого переплавам.

Согласно анализу полученных данных, для матричного сплава характерно наличие ярко выраженных пиков брэгговской дифракции, соот-

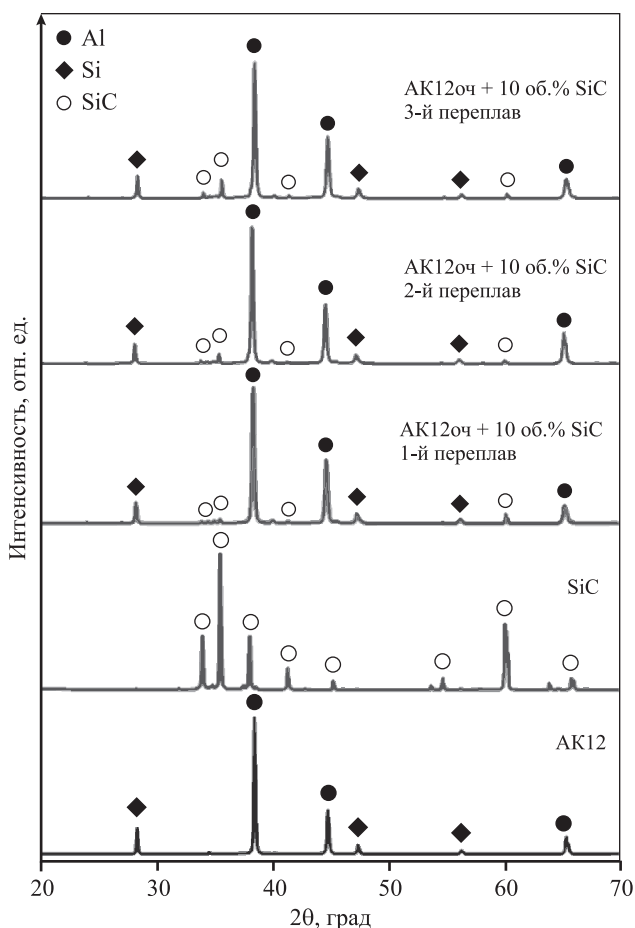


Рис. 2. Данные рентгеновской дифрактометрии матричного сплава, армирующих микрочастиц SiC и алюмоматричного композита АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутого переплавам

Fig. 2. X-ray diffraction data of the matrix alloy, reinforcing SiC microparticles, and aluminum matrix composite АК12och + 10 vol.% SiC subjected to remelting

Количественные параметры микроструктуры рециклируемых алюмоматричных композитов АК12оч + 10 об.% SiC, подвергнутых переплавам

Quantitative microstructure parameters of АК12och + 10 vol.% SiC recycled aluminum matrix composites subjected to remelting

Итерация переплава	Площадь, занимаемая частицами, %	Средний размер частиц, мкм	Степень равномерности распределения
Первый переплав	$10,9293 \pm 0,4067$	$70,7424 \pm 0,5048$	$0,81046 \pm 0,0265$
Второй переплав	$10,9607 \pm 0,6592$	$65,7679 \pm 0,9713$	$0,6901 \pm 0,0356$
Третий переплав	$11,6483 \pm 0,3201$	$61,2183 \pm 0,4212$	$0,5609 \pm 0,0244$

ветствующих алюминию и свободному кремнию. Для армирующих частиц фиксировали только фазу SiC. Фазовый анализ композиционных сплавов АК12оч + 10 об.% SiC показывает наличие фаз матричного сплава и армирующих частиц. Стоит отметить повышение интенсивности пика SiC при $2\theta = 35,45^\circ$ с ростом количества переплавов. Принимая во внимание данные оптической микроскопии композитов, это можно объяснить улучшением распределения армирующих частиц в структуре композита. Таким образом, судя по данным рентгеновской дифрактометрии, в ходе многократных переплавов не происходит образования новых фаз или, по крайней мере, их количество ниже порога обнаружения метода рентгеновской дифракции. При этом увеличение числа переплавов способствует более равномерному распределению армирующих частиц SiC в объеме матричного сплава.

В жидкофазных технологиях получения алюмоматричных композитов агломерация частиц армирующей фазы является распространенным явлением [21], сопровождающимся снижением уровня макроскопических механических свойств. Сообщается, что агломерации частиц в некоторых случаях удается избежать путем увеличения длительности перемешивания до 20 мин и более [22], однако при этом одновременно возрастает риск коробления, частичного растворения и эрозионного разрушения материала импеллера, а также усиления химических реакций между частицами и расплавом. На стадии приготовления композиционного расплава распределение частиц в матричном сплаве определяется такими факторами, как вязкость композиционной суспензии, эффективность перемешивания с позиций разрушения агломератов, а также захват газов при замешивании частиц и характеристики частиц, влияющие на скорость их седиментации [23]. Проведенные эксперименты показывают, что в ходе повторных переплавов происходят процессы перераспределения армирующих частиц, приводящие к разрушению агломератов даже в отсутствие интенсивного перемешивания импеллером. За счет этого равномерность распределения частиц в структуре слитков вторичных алюмоматричных композитов может быть существенно улучшена.

Отсутствие заметного количества новых фаз на межфазных границах частиц и матрицы, по данным оптической микроскопии и рентге-

новской дифрактометрии, свидетельствует об устойчивости композитов АК12оч + 10 об.% SiC к повторным переплавам при рассмотренных температурно-временных и концентрационных условиях. Подавление межфазных реакций, приводящих к образованию карбида алюминия, происходит вследствие присутствия достаточного количества кремния в алюминиевом расплаве, смещающего термодинамическое равновесие [24]. При этом содержание кремния, необходимое для подавления межфазной реакции частиц SiC с матричным расплавом, существенно зависит от температуры. По данным [25], избыточная молярная свободная энергия ΔG^{ex} для системы Al—Si может быть определена по выражению

$$\Delta G^{\text{ex}} = x(1-x)[A + B(1-2x) + C(1-6x+6x^2)],$$

где x — атомная доля кремния, A , B и C — параметры бинарного взаимодействия, линейно зависящие от температуры и определяемые следующим образом:

$$A = -10695,4 - 1,823T,$$

$$B = -4274,5 + 3,044T,$$

$$C = 670,4 - 0,460T.$$

Расчет равновесной концентрации кремния в жидком алюминии показывает, что для полного подавления образования фазы Al_4C_3 вследствие взаимодействия SiC с матричным расплавом при температуре 850°C требуется не менее 13,2 ат.% Si, или 13,67 мас.% Si. Вместе с тем экспериментальные данные свидетельствуют о химической стабильности композитов Al—SiC при указанной температуре даже в случае использования в качестве матрицы силуминов эвтектического состава, что, по-видимому, обусловлено кинетическими факторами. Таким образом, контроль степени межфазного взаимодействия армирующих частиц SiC с расплавом Al—Si при многократных переплавах литых алюмоматричных композитов может достигаться как ограничением температуры переплава и продолжительности контакта частиц с матричным расплавом, так и использованием в качестве матрицы силуминов с повышенным содержанием кремния, допускающим более широкие температурные диапазоны жидкофазной переработки без риска существенной деградации армирующей фазы.

Заключение

Исследовано влияние многократных переплавов алюмоматричных композитов АК12 + 10 об.% SiC на сохранение и химическую стабильность армирующих частиц карбида кремния. Показано, что увеличение количества итераций переплава при температуре 850 °С и продолжительности выдержки 10 мин не сопровождается появлением новых фаз на границах раздела частиц с матрицей в заметных количествах, что свидетельствует о стабильности армирующей фазы SiC в алюмини-ево-кремниевых расплавах в рассмотренных температурно-концентрационных условиях. В ходе повторных переплавов происходят процессы перераспределения армирующих частиц, приводящие к существенному улучшению равномерности их распределения в структуре слитков.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>. Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного Центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 г).

Acknowledgments. *This research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>). The study was carried out using the equipment of the interregional multispecialty and interdisciplinary center for the collective usage of promising and competitive technologies in the areas of development and application in industry/mechanical engineering of domestic achievements in the field of nanotechnology (Agreement No. 075-15-2021-692 of August 5, 2021).*

Литература/References

1. Rohatgi P.K., Ajay Kumar P., Chelliah N.M., Rajan T.P.D. Solidification processing of cast metal matrix composites over the last 50 years and opportunities for the future. *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 8. P. 2912–2926. DOI: 10.1007/s11837-020-04253-x.
2. Sharma A.K., Bhandari R., Aherwar A., Rimašauskienė R., Pinca-Bretotean C. A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites. *Mater. Today: Proc.* 2020. Vol. 26. Pt. 2. P. 2419–2424.
3. Mavhungu S.T., Akinlabi E.T., Onitiri M.A., Varachia F.M. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and trends. *Procedia Manuf.* 2017. Vol. 7. P. 178–182. DOI: 10.1016/j.promfg.2016.12.045.
4. Samal P., Vundavilli P.R., Meher A., Mahapatra M.M. Recent progress in aluminum metal matrix composites: A review on processing, mechanical and wear properties. *J. Manuf. Process.* 2020. Vol. 59. P. 131–152. DOI: 10.1016/j.jmapro.2020.09.010.
5. Kala H., Mer K.K.S., Kumar S. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites. *Proc. Mat. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1951–1960.
6. Reddy Sunil Kumar K., Kannan M., Karthikeyan R., Prashanth S., Rohith Reddy B. A review on mechanical and thermal properties of aluminum metal matrix composites. *E3S Web Conf.* 2020. Vol. 184. Article No. 01033.
7. Koli D.K., Agnihotri G., Purohit R. Advanced aluminium matrix composites: The critical need of automotive and aerospace engineering fields. *Mater. Today: Proc.* 2015. Vol. 2. Iss. 4–5. P. 3032–3041.
8. Surappa M.K. Aluminium matrix composites: challenges and opportunities. *Sadhana*. 2003. Vol. 28, Iss. 1–2. P. 319–334.
9. Midling O.T., Grong O. Processing and properties of particle reinforced Al–SiC MMCs. *Key Eng. Mater.* 1995. Vol. 104–107 (Pt. 1). P. 329–354.
10. Soltani S., Azari Khosroshahi R., Taherzadeh Mousavian R., Jiang Z., Fadavi Boostani A., Brabazon D. Stir casting process for manufacture of Al–SiC composites. *Rare Metals*. 2017. Vol. 36. Iss. 7. P. 581–590.
11. Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J. The enhancement of wettability of SiC particles in cast aluminium matrix composites. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 119. Iss. 1–3. P. 329–335.
12. 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.
13. An Q., Cong X.-S., Shen P., Jiang Q.-C. Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 784. P. 1212–1220.
14. Yang Y., Li S., Liang Y., Li B. Effect of temperature on wetting kinetics in Al/SiC system: A molecular dynamic investigation. *Compos. Interfaces*. 2020. Vol. 27. Iss. 6. P. 587–600.
15. Sijo M.T., Jayadevan K.R. Analysis of stir cast aluminium silicon carbide metal matrix composite: A comprehensive review. *Proc. Technol.* 2016. Vol. 24. P. 379–385. DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.052.
16. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC particles in aluminium-based composites. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. Iss. 19. P. 4967–4974.
17. Sijo M.T., Jayadevan K.R. Characterization of stir cast

- aluminium silicon carbide metal matrix composite. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. Iss. 11. Pt. 3. P. 23844–23852.
18. Prabu S.B., Karunamoorthy L., Kathiresan S., Mohan B. Influence of stirring speed and stirring time on distribution of particles in cast metal matrix composite. *J. Mater. Process. Technol.* 2006. Vol. 171. Iss. 2. P. 268–273.
19. Prusov E., Panfilov A. Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminum matrix composite alloys. In: *METAL 2013: Proc. 22nd Intern. Conf. on metallurgy and materials*. 2013. P. 1152–1156.
20. Шабалдин И.В., Прусов Е.С. Программа для математической оценки степени равномерности распределения армирующих частиц в структуре композиционных материалов. Св-во о регистрации программы для ЭВМ No. 2021619286 (РФ). 2021.
Shabaldin I.V., Prusov E.S. Program for mathematical assessment of the degree of uniformity of the distribution of reinforcing particles in the structure of composite materials: Certificate of registration of the computer program No. 2021619286 (RF). 2021.
21. Deng X., Chawla N. Modeling the effect of particle clustering on the mechanical behavior of SiC particle reinforced Al matrix composites. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5731–5734.
22. Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J. Particle distribution in cast metal matrix composites — Part I. *J. Mater. Process. Technol.* 2002. Vol. 123. Iss. 2. P. 251–257.
23. Yang Z., Pan L., Han J., Li Z., Wang J., Li X., Li W. Experimental and simulation research on the influence of stirring parameters on the distribution of particles in cast SiCp/A356 composites. *J. Eng.* 2017. Vol. 2017. Article ID 9413060. P. 1–11. DOI: 10.1155/2017/9413060.
24. Lee J.-C., Byun J.-Y., Park S.-B., Lee H.-I. Prediction of Si contents to suppress the interfacial reaction in the SiCp/2014 Al composite. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. P. 2635–2643.
25. Lloyd D.J. The solidification microstructure of particulate reinforced aluminium/SiC composites. *Compos. Sci. Technol.* 1989. Vol. 35. Iss. 2, P. 159–179.

Новые технологические решения при изготовлении термохимически стойких керамических форм для литья титановых сплавов

© 2022 г. В.К. Дубровин, Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский, О.М. Заславская

Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ)
(национальный исследовательский университет), г. Челябинск, Россия

Статья поступила в редакцию 24.12.2021 г., доработана 14.04.2022 г., подписана в печать 18.04.2022 г.

Аннотация: Приведены результаты исследования взаимодействия титановых сплавов с кремнеземсодержащей литейной формой, изготовленной по выплавляемым моделям. В зоне контакта методом рентгенофазового анализа обнаружен чистый кремний, соединения оксидов и силицидов титана. Проблема негативного влияния формы на отливку решается применением термохимически стойких монокорундовых форм на алюмозольном связующем. Для литья по выплавляемым моделям разработан состав огнеупорной суспензии со специальными добавками, улучшающими смачивание суспензией воскообразных моделей, а также повышающими прочность формооболочки. Изучены седиментационные свойства суспензии. Разработан способ ускоренного отверждения последовательно наносимых слоев огнеупорной суспензии путем сушки в вакууме и последующего химического отверждения газообразным реагентом. Время формирования одного слоя сокращается с 3–5 ч до 20–30 мин. Проведены сравнительные исследования кинетики конвективной сушки и обезвоживания в вакууме алюмозольного связующего. Удаление влаги с единицы поверхности нанесенного огнеупорного слоя в вакууме 5–10 кПа возрастает в 2–6 раз. Методом рентгенофазового анализа исследованы превращения алюмозоля в процессе высокотемпературного нагрева. Повышение температуры прокали до 1300–1350 °С позволяет получить в формооболочке из алюмозоля твердый гель стабильной фазы α - Al_2O_3 и достаточную прочность 9–12 МПа при введении в состав суспензии спекающих добавок. Даны рекомендации для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев после вакуумирования и сушки: обработка последнего слоя газообразными отвердителями и нанесение на него раствора поливинилацетата плотностью 1100–1200 кг/м³. Предложенные технологические решения позволяют повысить как производительность технологического процесса формообразования и литья титановых сплавов, так и качество получаемых отливок.

Ключевые слова: титановый сплав, отливка, газонасыщенный слой, литье по выплавляемым моделям, алюмозоль, огнеупорная суспензия, формооболочка, вакуум, аргон.

Дубровин В.К. — докт. техн. наук, проф. кафедры пирометаллургических и литейных технологий (ПМЛТ), ЮУрГУ (НИУ) (454080, г. Челябинск, пр-т Ленина, 76). E-mail: vkdubr@mail.ru.

Кулаков Б.А. — докт. техн. наук, проф. кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ). E-mail: kulakovba@susu.ru.

Карпинский А.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ). E-mail: avkarp@susu.ru.

Заславская О.М. — канд. техн. наук, доцент кафедры ПМЛТ, ЮУрГУ (НИУ).
E-mail: zaslavskaiam@susu.ru.

Для цитирования: Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В., Заславская О.М. Новые технологические решения при изготовлении термохимически стойких керамических форм для литья титановых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 55–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-55-65.

New process solutions in the manufacture of thermochemically resistant ceramic molds for casting titanium alloys

V.K. Dubrovin, B.A. Kulakov, A.V. Karpinskii, O.M. Zaslavskaiia

South Ural State University (National Research University (SUSU (NRU))), Chelyabinsk, Russia

Received 24.12.2021, revised 14.04.2022, accepted for publication 18.04.2022

Abstract: The paper provides the results of studies on interaction between titanium melts and silica-containing investment molds. Pure silicon, compounds of titanium oxides and silicides were detected by X-ray diffraction analysis in the contact zone. The problem of the negative impact

exerted by the mold on the casting is solved by using thermally stable and chemically resistant monocorundum molds based on an alumina sol binder. A refractory suspension was developed for investment casting containing special additives to improve wax mold wetting with the suspension, and to increase the mold shell strength. The article studies sedimentation properties of suspension. A method was developed for accelerated curing of sequentially applied refractory suspension layers by vacuum drying and subsequent chemical curing with a gaseous reagent. The formation time is reduced from 3–5 h to 20–30 min per layer. Comparative studies of kinetics of alumina sol binder convective drying and vacuum dehydration were conducted. The process of moisture removal per unit surface of the applied refractory layer in a vacuum of 5–10 kPa increases by 2–6 times. X-ray phase analysis was used to study the alumina sol conversion during high-temperature heating. The solid gel of the α - Al_2O_3 stable phase is obtained in the alumina sol mold shell when the calcination temperature rises to 1300–1350 °C with a sufficient strength of 9–12 MPa provided by sintering additives added to the suspension. Recommendations are given for additional protection of refractory ceramic layers after vacuuming and drying: treatment of the last layer with gaseous curing agents and application of a polyvinylacetal solution with a density of 1100–1200 kg/m³. The process solutions proposed will make it possible to increase both the efficiency of titanium alloy forming and casting processes and the quality of castings.

keywords: titanium alloy, casting, alpha-case, investment casting, alumina sol, refractory suspension, mold shell, vacuum, argon.

Dubrov V.K. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of pyrometallurgical and foundry technologies (PMFT) of South Ural State University (National Research University (SUSU (NRU)) (454080, Russia, Chelyabinsk, Lenin pr., 76). E-mail: vkdubr@mail.ru.

Kulakov B.A. — Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: kulakovba@susu.ru.

Karpinskii A.V. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: avkarp@susu.ru.

Zaslavskaya O.M. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of PMFT, SUSU (NRU). E-mail: zaslavskayaom@susu.ru.

For citation: Dubrov V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V., Zaslavskaya O.M. New process solutions in the manufacture of thermochemically resistant ceramic molds for casting titanium alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2022. Vol. 28. No. 5. P. 55–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-55-65.

Введение

Научно-технический прогресс в различных отраслях производства и сферах потребления обуславливает расширение области применения положительно зарекомендовавших себя «традиционных» и создание новых высокоэффективных материалов и технологий получения из них качественных изделий. Так, неуклонно возрастает производство литых изделий из титановых, в том числе интерметаллидных титан-алюминиевых сплавов [1–3]. Их отличают малая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, но есть и недостаток — высокая химическая активность при температурах плавления и заливки [4–7]. Точные фасонные заготовки из таких сплавов получают в керамических оболочковых формах литьем по разовым удаляемым моделям [8–11]. В качестве огнеупорного наполнителя суспензии используют порошки белого электрокорунда, связующим служат этилсиликат, кремнезоли. В последнее время наметилась устойчивая тенденция расширения области применения водных связующих [12], в частности кремнезелей, которые являются наиболее экологичными и представляют собой водные коллоиды.

Для плавки сплавов и заливки форм применяются плавно-заливочные установки (ПЗУ) двух типов: вакуумные гарнисажно-дуговые печи

с расходуемым электродом и центробежной заливкой форм типа ВДЛ-4, ОКБ-833, ДВЛ-160М; вакуумные индукционные печи с охлаждаемым медным тиглем и центробежной заливкой форм типа «Concarg-ISM 20» (Англия).

Остаточное давление в таких ПЗУ — порядка 10^{-2} мм рт. ст. (1,33 Па), температура заливаемых сплавов составляет 1750–1800 °C, скорость вращения центробежного стола — в пределах 130–450 об/мин. В качестве шихты используют готовый сплав. Поэтому качество отливок во многом зависит от термохимической активности литейных форм.

При освоении фасонного литья титановых сплавов по выплавляемым моделям в керамические формы на этилсиликатном связующем было установлено активное влияние кремнезема связующего с 16–18 % SiO_2 на образование на отливках поверхностного газонасыщенного слоя повышенной твердости [4, 13–17]. Твердость такого слоя была в 2–4 раза выше, чем у глубинных слоев отливки [13–17]. Однако исключить кремнезем из формы не представлялось возможным, так как единственным качественным связующим был этилсиликат. Широко применяемый в настоящее время кремнезоль вносит в форму еще большее количество кремнезема, так как содержит 25–30 % SiO_2 .

Поэтому формировалась тенденция снижения концентрации кремнезема в гидролизованном этилсиликате до 8–12 % [4]. Дальнейшее уменьшение кремнезема в связующем приводило к резкой потере прочности форм, и они не выдерживали центробежную заливку металлом. Но даже при такой концентрации кремнезема на отливках формировался газонасыщенный слой, хотя и меньшей глубины, которая зависела от толщины стенки конструкции отливки и температуры заливаемого сплава [4]. Газонасыщенный слой с видоизмененной структурой повышенной твердости и хрупкости склонен к образованию трещин, приводящих к разрушению деталей [13–17]. Он требует удаления, которое осуществляют, как правило, химическим способом: предварительным разрыхлением в растворе NaOH и NaNO₃ при $t = 130\div 145$ °C с последующим травлением в смеси кислот HF и H₂SO₄. Процесс экологически грязный, с необходимостью тщательной утилизации отходов. В свою очередь, химическое травление приводит к межкристаллитной коррозии сплава, насыщению его водородом [13], при этом не обеспечивается полное удаление слоя со всех поверхностей отливки, так как в зависимости от толщины стенок отливки, их расположения в форме и конструкции (выпуклые, вогнутые, угловые, наружные, внутренние) глубина слоя разная, что практически оценить невозможно. Это снижает эксплуатационную надежность титановых деталей и конструкций в целом.

Целью настоящей работы являлось предотвращение образования газонасыщенного слоя на отливках в процессе литья, который формируется в результате взаимодействия залитого титанового расплава с материалом литейной формы, прогревающейся до высоких температур после заливки металла.

Для решения поставленной задачи необходимо изучить процессы взаимодействия в системе металл—форма при литье титановых сплавов и разработать технологию ускоренного изготовления керамических форм на алюмосольном связующем, термохимически инертных к заливаемому титановому сплаву.

Методики исследований

Оценку температурных режимов на границе металл—форма проводили моделированием процесса в программе «Procast» (оригинальным разра-

ботчиком программного продукта является компания «UES, Inc.», США). Устойчивость оксидов к термической диссоциации определена с помощью уравнения Герца—Лэнгмюра [18]. Вероятность взаимодействия компонентов сплава с материалом формы оценивали по энергии Гиббса возможных реакций взаимодействия.

Поверхностный слой титановых отливок был исследован на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» (Япония). Поверхность изучали в режиме вторичных и отраженных электронов, были построены карты распределения элементов по поверхности. Проведен рентгенофазовый анализ керамических форм и поверхности отливок с использованием рентгеновского дифрактометра «Rigaku Ultima IV» (Япония) на излучении CuK_α в диапазоне углов $2\theta = 5\div 90^\circ$ с расшифровкой результатов с помощью программного обеспечения PDXL компании «Rigaku». Смачивание воскообразных моделей связующим огнеупорной суспензии оценивали визуально по фотографии растекающейся капли.

Прочность керамической формооболочки на изгиб измеряли на приборе модели LRu-TS (Польша). Полноту отверждения огнеупорных слоев формооболочки определяли по фазовому составу с применением рентгенофазового дифрактометра «Rigaku Ultima IV» (Япония). Скорость сушки огнеупорных слоев формооболочки находили по убыли массы в единицу времени с помощью электронных весов модели «Масса К ВЛ-300» и секундомера модели СОПр.2а-3-000.

Седиментационную устойчивость суспензии оценивали визуально по времени формирования жидкой фазы в верхней части пробирки с исследуемым материалом. Условную вязкость суспензии измеряли с помощью вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 9070-75. Вакуумирование последовательно наносимых слоев суспензии и их обработку аммиаком производили в вакуумном шкафу МВС-3 с рабочим объемом 15 мл.

Опытные литые образцы из титанового сплава ВТ20Л (состав, %: 6,7 Al; 2,1 Zr; 1,3 V; 1,4 Mo; ост. Ti) получали в вакуумной тигельно-индукционной плавильно-заливочной установке «Titancast-700 vak» (Германия) с емкостью тигля 0,35 кг по титану в монокорундовых формах диаметрами 15 и 20 мм в вакууме 1,3 Па при температуре заливки 1750 °C и скорости вращения формы 300 об/мин. Микротвердость литой поверхности образцов оценивали на микротвердомере ПМТ-3 (Россия).

Результаты и их обсуждение

С целью оценки температурных режимов, возникающих на границе металл—форма, а также в самой форме, проводили моделирование в компьютерном комплексе «Procast 2013.0» в среде «Visual-Environment 8.6». За условие принимали, что форма толщиной 10 мм изготавливается на этилсиликатном связующем с корундовым наполнителем. Для моделирования рассматривали отливки из титанового сплава цилиндрической формы диаметрами 10, 25, 50 мм, их длину принимали равной больше 5 диаметров (более 50, 125 и 250 мм соответственно). Соблюдение этого условия позволило считать нестационарное температурное поле в системе в целом одномерным.

Для сплава ВТ20Л по его химическому составу с использованием термодинамической базы «Procast» по модели Шейла—Гулливера были рассчитаны такие показатели, как теплопроводность, плотность, энтальпия, массовая доля твердой фазы в зависимости от температуры сплава, а также температуры ликвидуса и солидуса. В качестве материала электрокорундовых форм при моделировании применяли стандартный керамический материал Refractory Alumina из базы данных «Procast» с скорректированным комплексом свойств — в частности, плотность спеченного материала уменьшена с 3970 до 2500 кг/м³, что ориентировочно соответствует пористости форм 37 %. С учетом аппроксимации данных [11] в «Procast» принята температурная зависимость теплопроводности форм, представленная на рис. 1.

Температуру формы перед заливкой принимали равной 27 °С, для получения сравнительных результатов ее прогрева варьировали температуру заливки сплава — 1700, 1750, 1800 °С.

Результаты моделирования показывают, что уже при минимальных значениях диаметра отливки (10 мм) и температуры заливки (1700 °С) температура контактного слоя достигает 1574 °С, т.е. превышает температуру солидуса сплава ВТ20Л, равную 1560 °С [19]. Температура солидуса интерметаллидного титан-алюминиевого сплава типа TNM-B1 (химический состав, %: 27,9—29,3 Al; 8,7—9,7 Nb; 1,8—2,8 Mo; 0,021—0,031 В; ост. Ti), еще ниже — порядка 1500—1510 °С. При наибольших значениях диаметра отливки (50 мм) и температуры заливки (1800 °С) максимальная температура прогрева контактного слоя формы зафиксирована на уровне 1637 °С. Полученные результаты также

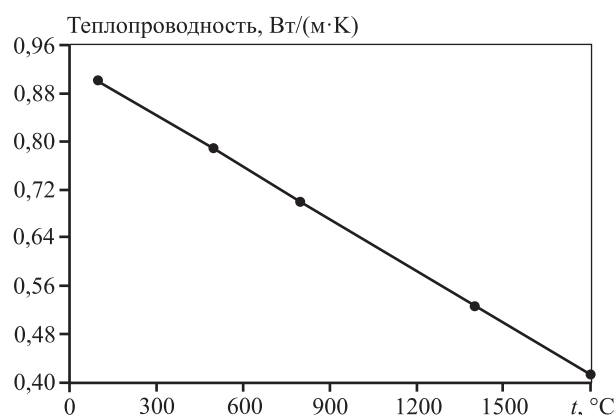


Рис. 1. Откорректированная температурная зависимость теплопроводности материала Refractory Alumina в «Procast»

Fig. 1. Corrected temperature dependence of the Refractory Alumina material thermal conductivity in «Procast»

показывают, что при любых сочетаниях размеров отливки и температур заливки приконтактный слой формы прогревается до температур не менее 1400 °С с изменением глубины прогрева. К примеру, при диаметре отливки 50 мм при любой температуре заливки приконтактный слой формы глубиной 1,6 мм полностью прогревается до температур выше 1400 °С и сохраняет этот уровень температур 152—196 с. Результаты моделирования подтверждаются расчетами нестационарного температурного поля прогрева форм при заливке титанового сплава [4].

При температурах прогрева формы в условиях заливки и затвердевания титанового сплава наиболее термодинамически вероятно протекание следующих реакций [20—22, 4]: для кремнезема — $\text{SiO}_{2\text{ТВ}} = \text{SiO}_\Gamma + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $\text{SiO}_{2\text{ТВ}} = \text{SiO}_\Gamma + \text{O}$; для оксидов алюминия — $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} = 2\text{Al}_\Gamma + \frac{3}{2}\text{O}_2$, $\text{O}_2 = 2\text{O}$. Суммарное давление паров оксидов металлов, кремния и кислорода ($\Sigma P_{\text{ок}}$), а также парциальные давления (P_{SiO} и P_{O_2} , P_{Al} , P_{O}) над кремнеземом и корундом находили по общим формулам по данным [18]: $\lg \Sigma P_{\text{SiO}_2} = -K/T + H$; $\lg P_i = -M/T + N$, где K , H , N , M — коэффициенты. Скорость испарения оксидов определяли через максимальный поток компонентов, используя уравнение Герца—Лэнгмюра [18]:

$$J_{i\text{max}} = P_i (2\pi M_i RT)^{-1/2}, \quad (1)$$

где $J_{i\text{max}}$ — максимальный поток i -го компонента, покидающего поверхность вещества, моль/(см²·с); M_i — молекулярная масса i -го компонента, г;

R — универсальная газовая постоянная, $\text{см}^3 \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль})$; T — абсолютная температура, К; P_i — парциальное равновесное давление i -го компонента над поверхностью i -го вещества, атм.

Расчеты показывают, что кремнезем обладает низкой устойчивостью к испарению и термической диссоциации в вакууме уже при температуре формы 1400°C , когда давление паров над ним достигает $0,0032$ Па. При повышении температуры до $1580\text{—}1700^\circ\text{C}$ суммарное давление паров возрастает до $0,133\text{—}1,030$ Па, т.е. становится равным остаточному давлению, создаваемому при литье титана в вакуумно-заливочных установках. Поэтому в условиях контакта электрокорундовых форм с расплавленным титаном кремнезем связующего подвергается испарению, характеризующемуся наибольшей интенсивностью выделения газообразных продуктов. Температурный режим форм обеспечивает в этом случае интенсивное протекание диссоциации кремнезема на глубине приконтактного слоя до $(0,17\div 1,06) \cdot 10^{-3}$ м в течение $15\text{—}340$ с.

В отличие от кремнезема, оксид алюминия обладает достаточно высокой устойчивостью к термической диссоциации в вакууме. Значения $\Sigma P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ не достигают давления разряжения $0,133\text{—}1,33$ Па, создаваемого ПЗУ при литье титановых сплавов. Например, возгонка оксида алюминия даже в вакууме $0,133$ Па может начаться лишь при $t > 2000^\circ\text{C}$. Скорость испарения кремнезема в вакууме $1,33$ Па ($P_{\text{O}_2} = 0,25$ Па) при $t = 1600^\circ\text{C}$ составляет $4,36 \cdot 10^{-8}$ $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и превышает поток продуктов диссоциации оксида алюминия более чем в 1000 раз. Количество выделяющихся при сублимации и диссоциации кремнезема газов в процессе заливки и затвердевания сплава может составлять $(1,0\div 3,5) \cdot 10^{-3}$ $\text{кг}/\text{м}^2$.

Термодинамические расчеты показывают [4, 20—22], что при заполнении формы металлом и до затвердевания поверхности отливки, когда наблюдается непосредственный контакт жидкого металла с формой, преимущественно протекает восстановление кремнезема связующего титаном с образованием целого ряда оксидов титана и выделением кремния и газообразного SiO. После затвердевания поверхности отливки окисление титана происходит в основном только за счет газообразных продуктов испарения и диссоциации кремнезема: SiO, O, O₂. В вакууме окисление титана монооксидом кремния термодинамически возможно до температуры 997°C по реакции $2\text{SiO} +$

$\text{Ti} \leftrightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Si}$, а при $t > 997^\circ\text{C}$ — по реакции $\text{SiO} + \text{Ti} \leftrightarrow \text{TiO} + \text{Si}$. Наиболее активно на данном этапе жидкий титан взаимодействует с кислородом. При взаимодействии с кислородом расплав титановых сплавов при $t = 1700\div 1800^\circ\text{C}$ образует из-за своей высокой химической активности [22, 23] на поверхности отливки, контактирующей с формой, оксиды разного состава (TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₆O, Ti₃O) в зависимости от соотношения ионов металла и кислорода в системе металл—форма [10]. Такие оксиды находятся в расплаве в растворенном виде, а при кристаллизации и затвердевании сплава формируют поверхностный газонасыщенный слой отливки с повышенной твердостью. При этом оксиды провоцируют образование α -фазы в виде укрупненных пластин.

Анализ поверхностного слоя титановых отливок на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» показал, что содержание кислорода в нем на порядок выше, чем в матричном металле, а концентрация кремния возрастает почти в $2,5$ раза из-за восстановления его титаном. Это способствует образованию на отливках поверхностных дефектов в виде оксидов, силицидов и чистого кремния, обнаруживаемых при люминесцентной дефектоскопии.

Поэтому для получения качественных отливок из титановых сплавов необходимо исключить содержание кремнезема в форме за счет применения алюмозольного связующего, обеспечивающего получение монокорундовой формы. Алюмозоль — коллоидный гидроксид алюминия Al₂O₃, полидисперсная система с размером частиц в пределах $80\text{—}200$ нм.

В силу своей химической природы водные коллоидные связующие по ряду технологических параметров существенно отличаются от связующего на основе гидролизованного этилсиликата, что наряду с преимуществами обуславливает определенные технологические трудности. В частности, водные связующие значительно хуже смачивают воскообразные модели.

Проведенные исследования по разработке технологии изготовления керамических оболочковых форм методом литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) на алюмозольном связующем марки АЗ-1 (вязкость по ВЗ-4 — $11,15$ с, pH = $3,89$, $\rho = 1,139$ $\text{г}/\text{см}^3$, стабилизирующий ион NO₃[−], содержание Al₂O₃ = $15,4\%$) производства ООО «Компас» (г. Казань) показали, что повышение смачиваемости воскообразных моделей связующим суспензии

производится введением поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа ОП-10 с одновременным вводом пеногасителя «Пента-462» по 0,01 мас.% каждого.

Для изготовления опытных форм в качестве наполнителя суспензии использовали порошки электрокорунда белого марки 25А — микрошлифпорошки фракций F1000, F320, F230. Эти фракции в зерновом составе наполнителя находились в следующем соотношении (мас.%): 25 (F1000) : 35 (F320) : 40 (F230). Соотношение связующего и наполнителя ориентировочно составляет 1 : 3. Оптимальная вязкость наносимой суспензии находится в пределах 40–55 с для первого слоя покрытия и 23–35 с для последующих слоев. Суспензия перемешивалась в течение 3 ч. В качестве закрепляющей слой обсыпки использовался электрокорунд марки 25А — шлифзерно фракции F100 для первых двух слоев и фракции F40 для последующих.

Как показали исследования, уровень прочности керамических образцов на алюмозольном связующем оказался достаточным для обеспечения манипуляторной прочности форм: в их сыром состоянии она находилась в пределах 3,0–3,5 МПа, а после прокалики образцов — на уровне 4 МПа (при $t = 1000$ °С) и 7 МПа ($t = 1350$ °С). Но этого при центробежной заливке может оказаться недостаточно. Прокалка формы при $t = 1600$ °С позволяет добиться прочности 9–10 МПа, но в таком случае требуется специальное термическое оборудование. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на поиск эффективных спекающих добавок.

Увеличение прочности до 9–12 МПа после прокалики при $t = 1300$ °С было достигнуто введением порошка диоксида титана TiO_2 и алюминиевого порошка марки АСД-4 — каждого по 3 мас.% сверх 100 % наполнителя. На рис. 2 представлен график зависимости прочности керамических образцов от температуры прокалики и содержания спекающих добавок.

Необходимость прокалики керамических форм на алюмозольном связующем при температуре не ниже 1300 °С доказывается исследованиями на рентгенофазовом дифрактометре (рис. 3).

Согласно дифрактограмме на рис. 3, а, после сушки алюмозоль имеет кристаллическую структуру бемита (AlOOH) [24, 25]. После прокалики при $t = 950$ °С в течение 5 ч (рис. 3, б) дифрактограмма алюмозоля лучше всего описывается су-

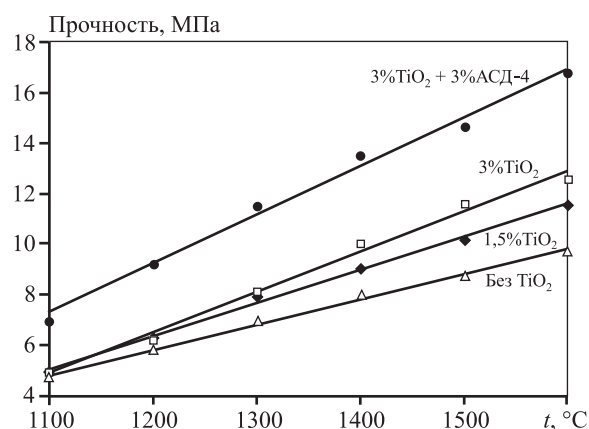


Рис. 2. Прочность керамических образцов на изгиб в зависимости от температуры прокалики и содержания спекающих добавок

Fig. 2. Bending strength of ceramic samples as a function of calcination temperature and contents of sintering additives

перпозицией двух фаз: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24] и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25]. Параметры ячейки (α , δ , γ) для этих двух фаз были уточнены методом Ритвельда в программном пакете «PDXL Rigaku». На рис. 3, б знаком «*» обозначены пики, являющиеся наложением фаз θ и χ , а необозначенные пики являются уникальными для фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, образец алюмозоля после прокалики при $t = 950$ °С в течение 5 ч содержит 77 мас.% оксида моноклинной формы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11,97, 2,91, 5,59 Å) и 23 мас.% кубической формы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,95 Å). Такая структура термодинамически нестабильна и не придает необходимой прочности керамическим формам [26, 27]. И только прокалика при $t = 1300$ °С дает стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) (рис. 3, в).

После определения состава суспензии дальнейшие исследования были направлены на процессы отверждения огнеупорных слоев форм. Сокращение цикла сушки и отверждения водных коллоидных связующих остается в настоящее время актуальной задачей, так как их основным недостатком (в том числе алюмозолей) является медленное отверждение нанесенных на модель слоев при обдуве блоков потоком воздуха при температуре не выше 27 °С из-за малой скорости перевода золя в ненабухающий гель, требующего удаления из золя 75–85 % воды. На формирование одного нанесенного на модель слоя суспензии уходит от 3 до 5 ч [12]. Процесс обезвоживания (сушки) может происходить только при комнатной температуре, так как ее повышение приведет к размягчению воскообразного модельного состава и искажению

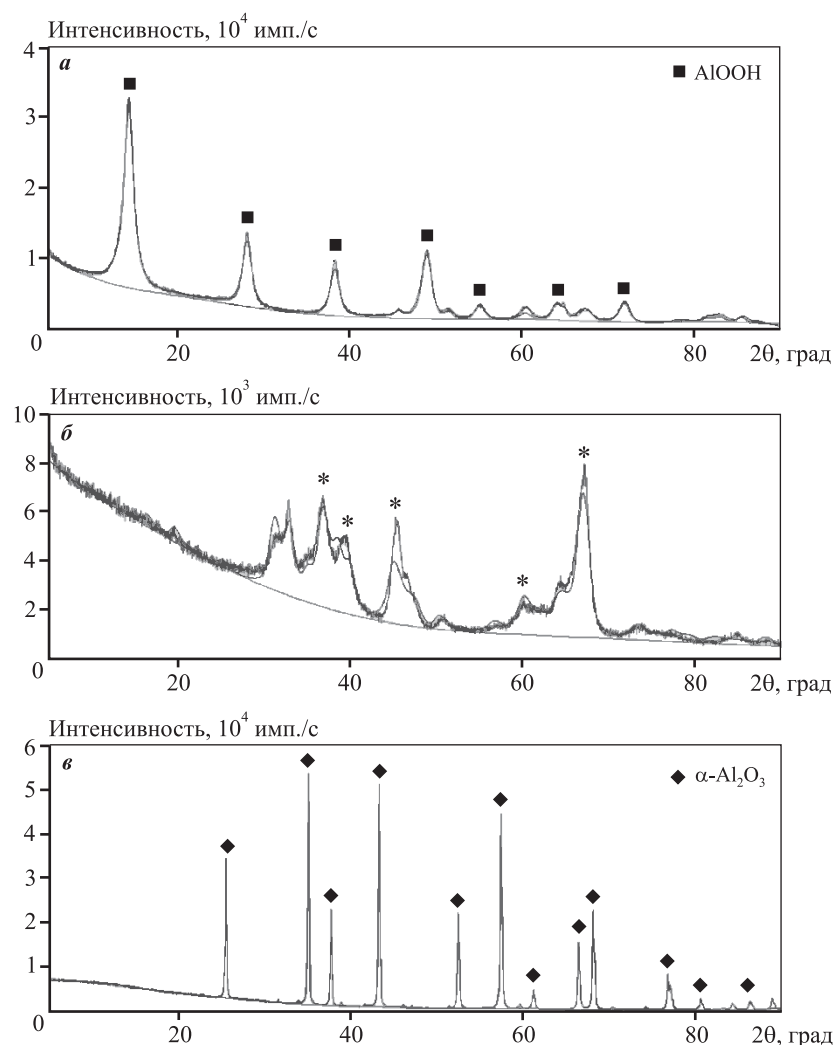


Рис. 3. Дифрактограмма алюмозоля при различных температурах нагрева

a — после сушки; *б*, *в* — после прокалки при $t = 950$ °C (*б*) и 1300 °C (*в*)

Fig. 3. XRD pattern of alumina sol at different heating temperatures

a — after drying; *б*, *в* — after calcination at $t = 950$ °C (*б*) and 1300 °C (*в*)

геометрии модели. Кроме того, при сушке нанесенного слоя суспензии в потоке воздуха отверждение разных поверхностей этого слоя происходит неравномерно из-за неоднородности аэродинамического потока воздуха, связанной с разными конструкциями модельных блоков (например, наличием в них внутренних полостей и поднутрений разных размеров). Это приводит к возникновению в слое напряжений, вызывающих его отслоение и растрескивание.

Увеличение скорости удаления влаги из связующего без повышения температуры процесса представляется возможным при вакуумировании модельно-керамического блока. Испарение жидкости, в том числе и воды, в потоке воздуха — про-

цесс диффузионный и описывается уравнением Дальтона [28]:

$$w = \alpha V \frac{P_n - P_t}{P_o}, \quad (2)$$

где w — скорость испарения жидкости, м³/с; P_n — насыщенное давление паров жидкости при температуре t , Па; P_t — текущее давление паров жидкости при температуре t , Па; P_o — общее давление в системе, Па; V — скорость движения воздуха, м³/с; α — коэффициент аккомодации, равный 0,6 при $P_o = 1$ атм (10^5 Па). Например, при $t = 25$ °C давление паров воды $P_t = 3,2$ кПа.

При $P_n > P_t$ протекает процесс испарения, при $P_n < P_t$ — процесс конденсации. В динамическом

вакууме при постоянной откачке коэффициент α стремится к 1, а P_0 зависит от остаточного давления в системе, которое во много раз меньше P_0 и при атмосферном давлении 101 кПа составляет в среднем $2 \cdot 10^4$ Па.

Таким образом, вакуум ускоряет переход водного алюмозоля в ненабухающий гель за счет более быстрого и равномерного (по всем направлениям с одинаковой скоростью) испарения воды связующих. Это обеспечивает ускоренное отверждение огнеупорной суспензии на алюмозольном связующем, в разы повышает производительность процесса формообразования и исключает появление трещин в керамическом слое.

Для эффективного удаления влаги из связующего необязательно снижать внешнее остаточное давление до состояния кипения воды. Вакуумирование рабочего пространства вакуумной камеры до остаточного давления 5–10 кПа является более рациональным [29]. Более глубокое вакуумирование может привести к появлению трещин на огнеупорном слое формооболочки вследствие быстрого испарения влаги из алюмозоля. Менее глубокий вакуум не удаляет эффективно влагу из алюмозоля.

Экспериментальное сравнение скоростей удаления влаги из водного связующего методом конвективной сушки и в вакууме показало, что удаление влаги с единицы поверхности нанесенного огнеупорного слоя в указанном интервале вакуума (5–10 кПа) возрастает в 2–6 раз. При этом удаление воды из первого нанесенного на модель огнеупорного слоя даже на открытом воздухе составляет $(4,33 \pm 5,17) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (1,8–2,3 мас.%/мин), а в вакууме — примерно в 2 раза быстрее, а именно $(8,17 \pm 10,17) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (3,4–4,5 мас.%/мин). Разница в скорости удаления воды в вакууме и при атмосферном давлении возрастает по мере увеличения количества наносимых слоев. Так, например, для 3-го и 4-го слоев скорость удаления воды при конвективной сушке составляет $(4,17 \pm 5,67) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (1,0–1,4 мас.%/мин), а при вакуумной — $(20,83 \pm 28,83) \cdot 10^{-8}$ г/(мм²·с) (5,8–6,5 мас.%/мин). Это объясняется проникновением связующего при нанесении на модельно-керамический блок в поры предыдущего слоя и удержанием воды в порах капиллярными силами. Снижение остаточного давления позволяет эффективно преодолеть эти капиллярные силы, удерживающие воду в порах нанесенного слоя огнеупорной суспензии.

Так как необратимое состояние ненабухающего геля наступает при 75–85 %-ном удалении влаги из водного связующего, то для удаления такого количества воды выдержка в вакууме с остаточным давлением 5–10 кПа должна составлять 10–25 мин. При увеличении количества слоев суспензии выдержка должна быть более продолжительной. Конвективная сушка суспензии с принудительным воздухообменом занимает несколько часов и является малопродуктивной.

Для придания гарантированного необратимого характера отверждения связующего нанесенный слой керамической суспензии после вакуумирования обрабатывается газообразными отвердителями [29]. Дополнительное воздействие парами аммиака под давлением 20–65 кПа в течение 10–15 мин способствует его химической коагуляции, что предотвращает возможное разупрочнение формы при нанесении последующего слоя и удалении модельного состава в водной среде. Для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев на водных связующих от разупрочняющего действия водной среды при удалении модельной массы (например, в бойлерклавах) целесообразно после сушки последнего слоя нанести на него раствор поливинилацетата плотностью 1100–1200 кг/м³ [29].

Были изучены седиментационные свойства суспензии. Суспензия наливалась в пробирку диаметром 10 мм столбом высотой 200 мм. Визуально оценивалось появление жидкой фазы (отжимки) в верхней части пробы. В первые 10–12 мин явление седиментации не наблюдалось, т.е. суспензия в течение этого времени оставалась стабильной после окончания перемешивания, а из ее объема на протяжении 5–6 мин выходило на поверхность основное количество воздуха, замешанного в нее при приготовлении. Выход избыточного воздуха из суспензии в первые 5–6 мин позволяет повысить качество наносимых огнеупорных слоев. Рациональным будет нанесение огнеупорных слоев в интервале 5–10 мин после окончания перемешивания.

Для оценки качества литой поверхности образцов сплава ВТ20Л их изготавливали в ПЗУ «Titancast-700 vak» в монокорундовых формах в виде цилиндров диаметрами 15 и 20 мм. Температура заливаемого сплава составляла 1760 ± 5 °С, давление аргона в камере — 250 ± 10 Па. Из вырезанных в поперечном сечении образцов готовили шлифы и измеряли их микротвердость на микро-

твердомере ПМТ-3 на глубину 1500 мкм от поверхности. Значения микротвердости не превышали $H_{\mu 50} = 6000$ МПа, что подтвердило отсутствие на отливках газонасыщенного поверхностного слоя.

Выводы

1. Моделирование в компьютерном комплексе «Procast 2013.0» в среде «Visual-Environment 8.6» температурных режимов, возникающих на границе металл—форма при литье титанового сплава ВТ20Л в керамические формы по выплавляемым моделям на этилсиликатном связующем и электрокорундовом наполнителе, показало, что контактный с металлом слой прогревается до температур выше температуры солидуса сплава, а приконтактный слой на глубину 1,6 мм прогревается до температур выше 1400°C и сохраняет эту температуру более 150 с.

2. По результатам термодинамических расчетов установлено, что при температуре прогрева формы в процессе заливки металла кремнезем этилсиликатного кремнезольного связующего подвергается термической диссоциации с образованием монооксида кремния и атомарного кислорода, которые активно взаимодействуют с титановым сплавом, формируя трудноудаляемый видоизмененный газонасыщенный поверхностный слой, имеющий в 2—4 раза более высокую микротвердость, чем металл в теле отливки, значительно снижающий ее эксплуатационные свойства. Температурный режим форм обеспечивает в этом случае интенсивное протекание диссоциации кремнезема на глубине контактного слоя до $(0,17 \div 1,06) \cdot 10^{-3}$ м в течение 15—340 с. Количество выделяющихся при сублимации и диссоциации кремнезема газов в процессе заливки и затвердевания сплава может составлять $(1,0 \div 3,5) \cdot 10^{-3}$ кг/м².

3. Анализ поверхностного слоя титановых литых образцов из сплавов ВТ20Л и TNM-B1, полученных в формах с кремнеземом, на растровом электронном микроскопе «Jeol JSM-7001F» показал, что содержание кислорода в них на порядок выше, чем в матричном металле, а концентрация кремния возрастает почти в 2,5 раза из-за восстановления его титаном. Рентгенофазовым анализом поверхностных дефектов титановых отливок, обнаруживаемых при люминесцентной дефектоскопии, установлено наличие в них оксидов, силицидов титана и чистого кремния, которые являются продуктами взаимодействия металла с формой.

4. В отличие от кремнезема, корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) начинает диссоциировать и испаряться в вакууме при температурах выше 2000°C . С целью исключения негативного влияния кремнезема разработана технология ускоренного изготовления монокорундовых оболочковых форм по выплавляемым моделям на алюмозольном связующем и электрокорундовом наполнителе, термохимически инертных к заливаемому титановому сплаву.

5. Ускоренное отверждение огнеупорной суспензии, формирующей при послойном нанесении керамическую формооболочку, достигается применением вакуумной сушки при остаточном давлении 5—10 кПа, в 2—6 раз интенсифицирующей удаление воды из алюмозольного связующего и ускоряющей переход золя в гель, а также использованием последующего химического отверждения алюмозольного связующего парами аммиака, способствующего его химической коагуляции, что предотвращает возможное разупрочнение формы при нанесении последующего слоя суспензии.

6. Исследования на рентгенофазовом дифрактометре «Rigaku Ultima» показали, что для формирования стабильной монокорундовой структуры керамической формы требуется прокалка при температуре не менее 1300°C в течение 5—7 ч.

7. Для повышения прочности керамических форм до 9—12 МПа в состав огнеупорной суспензии предложено вводить спекающие добавки алюминиевого порошка АСД-4 и диоксида титана в количестве 1—3 мас.% от наполнителя каждого.

8. Исследование седиментационных свойств суспензии выявило, что она остается стабильной в течение 10—12 мин после окончания перемешивания и в первые 5—6 мин из ее объема выходит на поверхность основное количество воздуха, замешанного в нее при приготовлении. Рациональным будет нанесение огнеупорных слоев в интервале 5—10 мин после окончания перемешивания.

9. Для дополнительной защиты огнеупорных керамических слоев от разупрочняющего действия водной среды при удалении модельной массы, например в бойлерклавах, необходимо после сушки последнего слоя нанести на него окунанием водный раствор поливинилацетата плотностью 1100—1200 кг/м³, необратимо затвердевающего на воздухе.

10. В плавно-заливочной установке «Titan-cast-700 vak» в монокорундовых формах отлиты опытные образцы из сплава ВТ20Л диаметрами 15

и 20 мм в вакууме 1,3 Па при температуре заливки 1750 °С и скорости вращения формы 300 об/мин. Микротвердость на поверхности и в теле отливки на глубину 1500 мкм не превышала $H_{\mu 50} = 6000$ МПа, что подтвердило отсутствие на отливках газонасыщенного поверхностного слоя.

Литература/References

1. Макушина М.А., Кочетков А.С., Ночовная Н.А. Литейные титановые сплавы для авиационной техники (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2021. No. 7 (101). С. 39—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
Makushina M.A., Kochetkov A.S., Nochovnaya N.A. Casting titanium alloys for aviation technology (review). *Trudy VIAM*. 2021. No. 7 (101). P. 39—47. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47 (In Russ.).
2. Fadeev A., Bazhenov V., Kolygin A. Improvement in the casting technology of blades for aviation gas-turbine engines made of TNM-B1 titanium aluminide alloy produced by induction crucible melting. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. No. 56. P. 26—32. DOI: 10.3103/S1067821215010071.
3. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИС—МАТИ, 2009.
Ilin A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Moscow: VILS—MATI, 2009 (In Russ.).
4. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В. Производство отливок из никелевых и титановых сплавов в термохимически стойких формах. Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2010.
Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V. Production of castings from nickel and titanium alloys in thermochemically resistant forms. Chelyabinsk: YuUrGU, 2010 (In Russ.).
5. Ashby M.F., Jones D.R.H. Engineering materials. 1. An introduction to properties, applications and design. 1-st ed. Elsevier, 2012.
6. Clemens H., Wallgram W., Kremmer S., Güther V., Otto A., Bartels A. Design of novel β -solidifying TiAl alloys with adjustable β /B2-phase fraction and excellent hot-workability. *Adv. Eng. Mater.* 2008. No. 10 P. 707—713. DOI: 10.1002/adem.200800164.
7. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Adv. Eng. Mater.* 2013. No. 15 P. 191—215. DOI: 10.1002/adem.201200231.
8. Pattnaik S., Karunakar D.B., Jha P. Developments in investment casting process: a review. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. No. 212. P. 2332—2348. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003.
9. Nastac L., Gungor M., Ucock I., Klug K., Tack W.T. Advances in investment casting of Ti—6Al—4V: A review. *Int. J. Cast Met. Res.* 2006. No. 19. P. 73—93. DOI: 10.1179/136404605225023225.
10. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунев М.В., Чурсин В.М., Герасимов С.П., Моисеев В.С. Производство отливок из сплавов цветных металлов. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Kurdyumov A.V., Belov V.D., Pikunov M.V., Chursin V.M., Gerasimov S.P., Moiseev V.S. Production of castings from non-ferrous alloys. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
11. Иванов В.Н., Казенов С.А., Курчман Б.С., Лященко Н.Н., Милицын Г.К., Озеров В.А. Литье по выплавляемым моделями. М.: Машиностроение, 1984.
Ivanov V.N., Kazenov S.A., Kurchman B.S., Lyashchenko N.N., Militsyn G.K., Ozerov V.A. Lost wax casting. Moscow: Mashinostroyeniye, 1984 (In Russ.).
12. Мухаммадеев И.Р., Деменюк О.Б., Ганеев А.А., Павлович С.П., Аликин П.В. Выбор связующих на водной основе для оболочковых форм литья по выплавляемым моделям титановых сплавов. *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2015. Т. 15. No. 3. С. 95—104.
Mukhamadeev I.R., Demenyuk O.B., Ganeev A.A., Pavlinich S.P., Alikin P.V. Selection of water-based binders for shell molds of investment casting of titanium alloys. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya*. 2015. Vol. 15. No. 3. P. 95—104 (In Russ.).
13. Муравьев В. И., Бахматов П.В., Долотов Б.И. Обеспечение надежности конструкций из титановых сплавов. М.: Эком, 2009.
Murav'ev V.I., Bakhmatov P.V., Dolotov B.I. Ensuring the reliability of titanium alloy structures. Moscow: Ekom, 2009 (In Russ.).
14. Gogia A.K. High-temperature titanium alloys. *Def. Sci. J.* 1979. Vol. 55. No. 2. P. 149—173. DOI: 10.14429/dsj.55.1979.
15. Chamorro X., Herrero-Dorca N., Rodríguez P., Andrés U., Azpilgain Z. α -Case formation in Ti—6Al—4V investment casting using $ZrSiO_4$ and Al_2O_3 moulds. *J. Mater. Process. Technol.* 2017. No. 243. P. 75—81. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.12.007.
16. Sung S.-Y., Kim Y.-J. Influence of Al contents on alpha-case formation of Ti—xAl alloys. *J. Alloy. Compd.* 2006. No. 415. P. 93—98. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.07.05.
17. Boettinger W.J., Williams M.E., Coriell S.R., Kattner U.R., Mueller B. Alpha case thickness modeling in investment castings. *Met. Mater. Trans. B.* 2000. No. 31. P. 1419—1427. DOI: 10.1007/s11663-000-0026-y.
18. Beruto D., Barco L., Belleri G. On the stability of refractory

- materials under industrial vacuum conditions: Al_2O_3 , BeO , CaO , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 systems. *Ceram. Int.* 1975. Vol. 1. Iss. 2. P. 87–93. DOI: 10.1016/0390-5519(75)90012-5.
19. Авиационные материалы: Справочник в 9 т. Т. 5. М.: ОНТИ, 1973.
Aviation materials: Handbook. Vol. 5. Moscow: ONTI, 1973 (In Russ.).
 20. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of evaporation of oxides. Moscow: Izd-vo LKI, 2008 (In Russ.).
 21. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Металлургия, 1986.
Kulikov I.S. Thermodynamics of oxides. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
 22. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988.
Kazachkov E.A. Calculations according to the theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).
 23. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
Smitlz K.J. Metals. Moscow: Metallurgiya, 1980 (In Russ.).
 24. Zhou R.S., Snyder R.L. Structure and transformation mechanisms of the eta, gamma and theta transition aluminas. *Acta Crystallogr., Sect. B: Structur. Sci.* 1991. Vol. 47(5). P. 617–630. DOI: 10.1107/S0108768191002719.
 25. Stumpf H.C., Russell Allen S., Newsome J.W., Tucker C.M. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates — reaction with 44 % technical acid. *Ind. Eng. Chem.* 1950. Vol. 42. No. 7. P. 1398–1403. DOI: 10.1021/ie50487a039.
 26. Garcia-Guinea J., Rubio J., Correcher V., Valle-Fuentes F.J. Luminescence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-AlOOH}$ natural mixtures. *Radiat. Meas.* 2001. No. 33. P. 653–658. DOI: 10.1016/S1350-4487(01)00078-6.
 27. Winkler B., Hytha M., Pickard C., Milman V., Warren M., Segall M. Theoretical investigation of bonding in diasporite. *Eur. J. Mineral.* 2001. No. 13. P. 343–349. DOI: 10.1127/0935-1221/01/0013-0343.
 28. Silberberg Martin S. Chemistry: the molecular nature of matter and change. 5th ed. McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
 29. Дубровин В.К., Кулаков Б.А., Карпинский А.В., Заславская О.М., Низовцев Н.В. Способ изготовления керамических форм по выплавляемым моделям для получения точных отливок из химически активных и жаропрочных сплавов: Пат. 2757519 (РФ). 2021.
Dubrovin V.K., Kulakov B.A., Karpinskii A.V., Zaslavskaya O.M., Nizovtsev N.V. A method of manufacturing ceramic molds using investment wax patterns for producing precision castings from reactive and heat-resistant alloys: Pat. 2757519 (RF). 2021 (In Russ.).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерофазных материалов в системе Zr–Mo–Si–B

Кинетика, механизм горения и структурирования

© 2022 г. Ю.С. Погожев¹, А.Ю. Потанин¹, Е.А. Башкиров¹, Е.А. Левашов¹,
Д.Ю. Ковалев², Н.А. Кочетов^{1,2}

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

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 09.06.2022 г., подписана в печать 14.06.2022 г.

Аннотация: Работа посвящена изучению кинетики и механизмов горения элементных смесей в системе Zr–Mo–Si–B, а также анализу стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения. Проведен термодинамический анализ возможных химических реакций, протекающих в волне горения. В интервале температур 298–2500 К предпочтительна реакция образования ZrB₂. При $T > 2200$ К более термодинамически выгодным становится образование MoB по сравнению с MoSi₂. Оценки фазовой стабильности продуктов горения показали, что фазы ZrB₂, MoSi₂ и MoB находятся в равновесии. Экспериментальные зависимости $T_f(T_0)$ и $U_f(T_0)$ линейны, что предполагает неизменный механизм горения при $T_0 = 298 \pm 800$ К. Предварительный подогрев приводит к росту U_f . Аналогичное влияние имеет повышение доли Zr и B в смеси – увеличиваются тепловыделение и T_f . При минимальном содержании Zr и B определяющим является взаимодействие Mo с Si с образованием MoSi₂ по механизму реакционной диффузии. При возрастании доли Zr и B подъем T_0 до 750 К не оказывает влияния на T_f . Значения $E_{эф}$ (50–196 кДж/моль) подтверждают значительное влияние жидкофазных процессов на кинетику горения. Исследован механизм структурообразования. Во фронте горения формируется расплав Si–Zr–Mo, из которого кристаллизуются первичные зерна ZrB₂ и MoB по мере его насыщения бором. Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Mo и реагирует с образованием пленок ZrSi_x, MoSi_x. За фронтом горения возникают кольцевые структуры, исчезающие по мере продвижения к зоне догорания. Состав продуктов формируется сразу во фронте горения менее чем за 0,25 с.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фазообразование, кинетика, механизмы, диборид циркония, дисилицид молибдена.

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

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

Башкиров Е.А. – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

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

Ковалев Д.Ю. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Для цитирования: Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерофазных материалов в системе Zr–Mo–Si–B. Кинетика, механизм горения и структурирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 5. С. 66–77.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77.

Self-propagating high-temperature synthesis of heterophase materials in the Zr–Mo–Si–B system. Kinetics and mechanisms of combustion and structure formation

Yu.S. Pogozhev¹, A.Yu. Potanin¹, E.A. Bashkirov¹, E.A. Levashov¹, D.Yu. Kovalev², N.A. Kochetov^{1,2}

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

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 09.06.2022, accepted for publication 14.06.2022

Abstract: The paper focuses on the study of the combustion kinetics and mechanisms of elemental mixtures in the Zr–Mo–Si–B system, as well as the analysis of phase and structural transformation stages in the combustion wave. A thermodynamic analysis of potential chemical reactions occurring in the combustion wave was carried out. The reaction of ZrB₂ formation is preferred in the range of 298–2500 K. Above 2200 K, the formation of MoB becomes more thermodynamically advantageous as compared to MoSi₂. Phase stability estimates of combustion products showed that ZrB₂, MoSi₂ and MoB phases are in equilibrium. Experimental dependences $T_c(T_0)$ and $U_c(T_0)$ are linear, which implies an unchanged combustion mechanism at $T_0 = 298+800$ K. Preheating leads to an increase in U_c . Similarly, an increase in the proportion of Zr and B in the mixture has a similar effect, i.e. an increase in heat emission and T_c . With a minimum content of Zr and B, the interaction between Mo and Si with the formation of MoSi₂ by the reaction diffusion mechanism is decisive. As the proportion of Zr and B increases, the rise of T_0 to 750 K does not affect the T_c . E_{eff} values (50–196 kJ/mol) confirm the significant influence of liquid-phase processes on the combustion kinetics. The mechanism of structure formation was studied. A Si–Zr–Mo melt is formed in the combustion front. The primary grains of ZrB₂ and MoB crystallize from this melt as it is saturated with boron. At the same time, the melt spreads over the surface of Zr and Mo particles. This leads to the formation of ZrSi_x, MoSi_x films. Core-shell structures are formed behind the combustion front, which disappear as they move towards the post-combustion zone. The phase composition of products is formed in the combustion front in less than 0.25 s.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase formation, kinetics, mechanisms, zirconium diboride, molybdenum disilicide.

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

Potanin A.Yu. — Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Bashkirov E.A. — scientific project engineer, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

Levashov E.A. — Dr. Sci. (Eng.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kovalev D.Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), chair of the Laboratory of X-ray diffraction studies, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Kochetov N.A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

For citation: Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of heterophase materials in the Zr–Mo–Si–B system. Kinetics and mechanisms of combustion and structure formation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2022. Vol. 28. No. 5. P. 66–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77.

Введение

Особую актуальность имеют разработки новых конструкционных керамических материалов для высокотемпературных применений в авиационной, ракетно-космической технике и энергетической промышленности. Основными компонентами керамик, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, являются дибориды циркония (ZrB₂) и гафния (HfB₂) [1]. С экономической точки зрения использование керамики на

основе ZrB₂ более целесообразно, чем с HfB₂. Диборид ZrB₂ — один из наиболее стабильных бинарных боридов ($\Delta H_{298} = -328$ кДж/моль) с уникальным сочетанием свойств: температура плавления 3245 °С, прочность при изгибе 565 МПа, модуль упругости 340–500 ГПа, твердость 20–25 ГПа, относительно низкая удельная масса 6,1 г/см³, низкий коэффициент термического расширения $6,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и высокий коэффициент теплопро-

водности 60 Вт/(м·К) [2–6]. Практическое применение чистого ZrB_2 осложнено особенностями окисления, а также трудностями спекания из-за сильных ковалентных связей и низкой скорости самодиффузии [7]. Его стойкость к высокотемпературному окислению ограничена температурой 1100 °С [8], а механизмы окисления подробно изучены в работах [8–10]. При окислении ZrB_2 свыше 800 °С на поверхности образуются оксиды ZrO_2 и B_2O_3 [9, 10]. Последний, находясь при данных температурах в жидком состоянии, растекается по поверхности и заполняет поровое пространство между зернами ZrO_2 , образуя эффективный диффузионный барьер для миграции кислорода. Однако при температурах выше 1100 °С стеклофаза B_2O_3 начинает интенсивно испаряться [10–12], обнажая пористый каркас из зерен ZrO_2 , которые при дальнейшем повышении температуры претерпевают структурную трансформацию из равноосных зерен в столбчатые, что способствует дальнейшему окислению. При температуре 1500 °С давление пара B_2O_3 составляет около 350 Па, и процесс его испарения протекает довольно быстро. Повышение температуры приводит к образованию газообразных оксидов VO_2 , B_2O_2 , VO и B_2O [13].

Для повышения жаростойкости керамики на основе ZrB_2 в ее состав вводят кремнийсодержащие фазы, среди которых наиболее перспективен дисилицид молибдена $MoSi_2$ [14–19], выполняющий три функции. Во-первых, он существенно увеличивает стойкость ZrB_2 к окислению в интервале температур 1200–1800 °С за счет формирования поверхностного слоя из боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$ [16, 19–21]. Во-вторых, $MoSi_2$ играет роль спекающей добавки, способствующей уплотнению ZrB_2 при горячем прессовании при 1750 °С благодаря образованию эвтектического расплава [22–24]. В-третьих, он повышает пластичность за счет хрупко-вязкого перехода при температурах 1000–1300 °С и высокотемпературные механические свойства керамики [22, 25]. Кроме того, в процессе динамического высокотемпературного окисления $MoSi_2$ образуется оксид MoO_2 , который затем переходит в MoO_3 . При этом часть тепла расходуется на такое преобразование, которое приводит к снижению скорости химического разложения поверхностных защитных слоев за счет уменьшения температуры поверхности [26]. Стойкость $MoSi_2$ к высокотемпературному окислению обусловлена формированием защитного слоя SiO_2 , а его работоспособность ограничивается темпе-

ратурой 1700 °С. Кроме того, $MoSi_2$ интенсивно окисляется при низких температурах 400–600 °С за счет явления «силицидной чумы» [27]. Добавление к $MoSi_2$ бориды MoB повышает механические свойства и окислительную стойкость керамики [14, 28–30]. Так, введение в состав керамики на основе $MoSi_2$ до 10 % MoB способствует образованию в процессе окисления при 1400 °С наиболее прочного и толстого оксидного слоя за счет формирования боросиликатного стекла [31]. Поэтому керамика состава ZrB_2-MoSi_2-MoB является весьма перспективной для различных высокотемпературных применений.

Данную керамику в основном получают методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) из смесей порошков ZrB_2 , $MoSi_2$ и MoB [10, 15, 31–34]. Альтернативным сырьем для ГП и ИПС являются гетерофазные порошки, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и представляющие собой композиционные частицы, содержащие все целевые фазы. СВС-порошки характеризуются высокой дисперсностью и химической чистотой, однородны по гранулометрическому составу, обладают повышенной способностью к спеканию за счет высокой концентрации дефектов структуры (10^{12} см^{-2}), образующихся вследствие экстремальных скоростей нагрева и охлаждения ($2000-20000 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) в волне горения [35].

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизмов горения элементных реакционных смесей в системе $Zr-Mo-Si-B$, а также анализу стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения.

Материалы и методы исследований

Исходными компонентами для получения реакционных смесей служили порошки циркония (марки ПЦРК-1, размер частиц $d < 30 \text{ мкм}$), молибдена (ПМ 99,95, $d_{\text{ср}} = 5 \text{ мкм}$), кремния (полученного разломом монокристаллов марки КЭФ-4.5, $d < 45 \text{ мкм}$) и бора аморфного (Б-99А, $d < 0,2 \text{ мкм}$). Составы реакционных смесей рассчитывали на получение продуктов горения с фазовым составом, который описывается выражением $XZrB_2 + (100 - X)(MoSi_2-MoB)$, при параметре зашишки $X = 5, 20, 40, 80 \text{ \%}$. Соотношение между содержанием фаз $MoSi_2/MoB$ составляло 9/1. Ис-

ходные реагенты предварительно сушили, а затем смешивали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в барабанах из нержавеющей стали в среде изопропилового спирта в течение 8 ч при соотношении масс компонентов реакционной смеси и размольных тел 1/6.

Адиабатическую температуру горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$) и равновесный состав продуктов горения рассчитывали с использованием специализированного программного обеспечения «Thermo», разработанного в ИСМАН. Стабильность фазового состава продуктов синтеза после охлаждения до комнатной температуры оценивали с помощью 4-компонентной фазовой диаграммы Zr—Mo—Si—B, построенной с применением термодинамических баз данных «Materials Project» и «Inorganic Crystal Structure Database» (ICSD). Энергию Гиббса (ΔG_T) возможных химических реакций рассчитывали в интервале температур 298—2500 К с помощью онлайн-калькулятора «FACTSage», разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

Количество теплоты (Q), выделяющейся при сгорании элементных реакционных смесей, анализировали методом быстросействующей калориметрии сжигания на калориметре БКС-2Х (Россия). Исследование макрокинетических параметров горения реакционных смесей проводили в среде аргона с использованием реактора постоянного давления СВС-8 на цилиндрических шихтовых образцах диаметром 10 мм с относительной плотностью 55—60 %. Температурные профили волны горения фиксировались в реальном масштабе времени посредством W—Re-термопар. Температура горения ($T_{\text{г}}$) соответствовала максимуму на профиле. Скорость горения ($U_{\text{г}}$) определяли видеосъемкой при 15-кратном увеличении с помощью камеры «Panasonic WV-BL600» (Япония).

Стадийность фазовых превращений в волне горения изучали методом динамической дифрактографии (ДД) на установке ДРФА, оснащенной линейным детектором ЛКД-41, в атмосфере гелия при времени экспозиции 0,25 с. Эксперименты проводили на прямоугольных образцах размером 20×10×5 мм с относительной плотностью 55—60 %. Для исследования механизмов структурообразования использовали метод закалки фронта горения в медном клине с последующим структурным анализом характерных зон методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенном спектрометром «ThermoFisher Scientific NORAN X-Ray System 7» (США) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Фазовый состав образцов изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (Россия).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены значения адиабатической температуры горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$) смесей Zr—Mo—Si—B, равновесный состав продуктов при $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, а также их теплоемкости (C_p) и энтропии (ΔS) в зависимости от параметра X . Температура $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ растет с увеличением X , т.е. с повышением содержания Zr и B в смеси. Это связано с ростом вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе, энтальпия образования ZrB_2 ($\Delta H_{298} = -328$ кДж/моль) значительно превышает энтальпию образования MoSi_2 ($\Delta H_{298} = -119$ кДж/моль). Вклад в общее тепловыделение от реакции образования MoB ($\Delta H_{298} = -68$ кДж/моль) пренебрежимо мал. Рост доли ZrB_2 способствует увеличению теплоемкости продуктов горения.

Таблица 1. Результаты термодинамического анализа с использованием программного комплекса «Thermo»

Table 1. Results of thermodynamic analysis using the Thermo software package

Расчетное содержание ZrB_2 X , %	$T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, К	C_p , Дж/К	ΔS , Дж/К	Состав продуктов, мас. %					
				ZrB_2 (ж)	ZrB_2 (тв)	MoSi_2 (ж)	MoSi_2 (тв)	MoB (ж)	MoB (тв)
80	3322	80,9	192,9	80,0	—	18,5	—	1,5	—
40	2300	68,8	176,3	—	40,0	56,5	—	—	3,5
20	2300	67,2	154,2	—	20,0	74,1	—	—	5,9
5	2095	63,4	140,4	—	5,0	—	88,2	—	6,8

Из исследуемых составов наибольшее значение $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ (3322 К) достигается при горении смеси с максимальным содержанием Zr и В ($X = 80\%$), продуктом горения которой является многокомпонентный расплав. При $X = 20$ и 40% значение $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ составляет 2300 К, что соответствует температуре плавления MoSi_2 , содержание которого в равновесных продуктах находится в пределах 56,5–74,1 %. При этом бориды ZrB_2 и MoB находятся в конденсированном состоянии, так как их температуры плавления (3323 и 2453 К) выше $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$. При $X = 5\%$ наблюдается $T_{\text{г}}^{\text{ад}} = 2095$ К, и все продукты находятся в твердой фазе. Следует отметить, что равновесный состав фаз при $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ соответствует расчетным значениям.

На рис. 1 показана фазовая диаграмма, построенная для 4-компонентной системы Zr–Mo–Si–В с использованием термодинамических баз данных «Materials Project» и «Inorganic Crystal Structure Database» (ICSD) и позволяющая оценить стабильность фазового состава продуктов горения после охлаждения. Здесь же приведен рассматриваемый концентрационный треугольник ZrB_2 – MoSi_2 – MoB , на котором указаны исследуемые составы.

На диаграмме точками обозначены стабильные фазы. Линии между точками показывают, что

данные фазы могут сосуществовать в равновесии. Энергии образования фаз, указанных на фазовой диаграмме, приведены в табл. 2. Фазы ZrB_2 (т. 4), MoSi_2 (т. 10) и MoB (т. 11) в рассматриваемом концентрационном треугольнике находятся в равновесии. В изучаемой 4-компонентной системе наиболее высокие значения энергии образования имеют силициды Zr_3Si_2 (–427 кДж/моль, т. 2), Mo_5Si_3 (–301 кДж/моль, т. 13) и тройное соединение Mo_5SiB_2 (–306 кДж/моль, т. 12). Энергия образования фазы MoB_2 (–124 кДж/моль, т. 9) также выше энергии образования моноборида MoB (–95 кДж/моль, т. 11). Присутствие данных фаз в продуктах горения после охлаждения маловероятно, так как они располагаются на значительном удалении от рассматриваемого концентрационного треугольника. В то же время данные фазы могут формироваться в волне горения в качестве промежуточных соединений.

Расчетные значения энергии Гиббса (ΔG_T) основных химических реакций в интервале температур 298–2500 К приведены в табл. 3. Во всем диапазоне температур наиболее термодинамически выгодна реакция образования ZrB_2 из элементов, ΔG_T которой в 3 раза выше по сравнению с реакциями образования MoSi_2 и MoB . Рост температуры

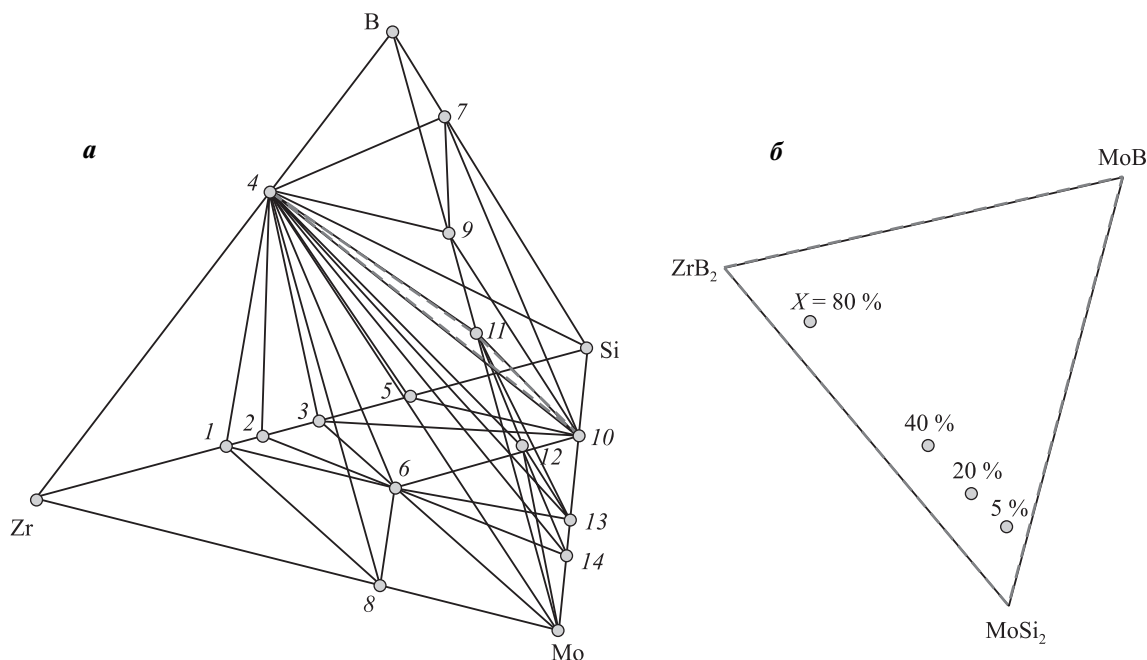


Рис. 1. Фазовая диаграмма, рассчитанная для системы Zr–Mo–Si–В (а) и рассматриваемый концентрационный треугольник ZrB_2 – MoSi_2 – MoB (б)

Fig. 1. Calculated phase diagram for the Zr–Mo–Si–B system (а) and the ZrB_2 – MoSi_2 – MoB concentration triangle considered (б)

с 298 до 2500 К приводит к падению ΔG_T на 17–42 %, что в наибольшей степени наблюдается для реакции образования дисилицида MoSi_2 . При температурах выше 2200 К образование MoB становится наиболее термодинамически выгодным по сравнению с MoSi_2 .

Увеличение вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе с ростом X от 5 до

80 % приводит к повышению количества теплоты от 210 до 2424 Дж/г (рис. 2). Наиболее интенсивный рост тепловыделения наблюдается при увеличении X до 20 %.

Зависимости T_f и U_f от начальной температуры (T_0) и состава реакционной смеси, представленные на рис. 3, практически линейны, что позволяет предположить неизменный механизм горения в диапазоне $T_0 = 298\text{--}800$ К. Предварительный подогрев до 750–800 К приводит к увеличению U_f в 2–4 раза. Кроме того, U_f растет с повышени-

Таблица 2. Энергия образования фаз в системе Zr–Mo–Si–B

Table 2. Energy of phase formation in the Zr–Mo–Si–B system

№ точки (рис. 1, а)	Фаза	Энергия образования, кДж/моль
1	Zr_2Si	–226
2	Zr_3Si_2	–427
3	ZrSi	–180
4	ZrB_2	–287
5	ZrSi_2	–189
6	ZrSiMo	–208
7	SiB_3	–16
8	ZrMo_2	–37
9	MoB_2	–124
10	MoSi_2	–142
11	MoB	–95
12	Mo_5SiB_2	–306
13	Mo_5Si_3	–301
14	Mo_3Si	–115

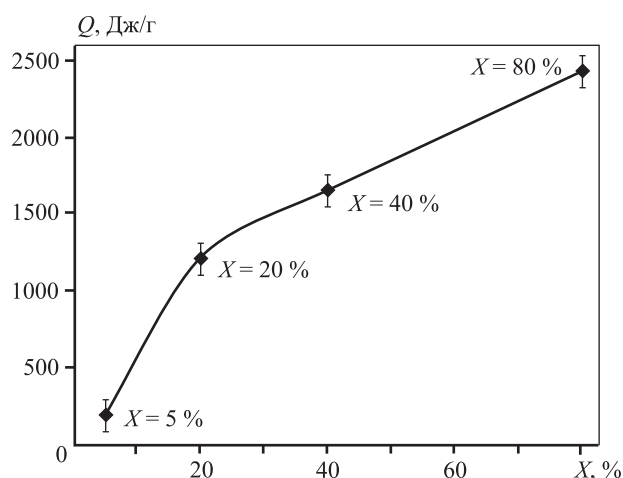


Рис. 2. Зависимость количества теплоты (Q), выделяющейся при сгорании реакционных смесей, от параметра X (доли ZrB_2 в продуктах)

Fig. 2. Heat amount (Q) released during the combustion of reaction mixtures as a function of X (ZrB_2 fraction in the products)

Таблица 3. Результаты расчета ΔG_T основных химических реакций в системе Zr–Mo–Si–B

Table 3. Results of ΔG_T calculation for main chemical reactions in the Zr–Mo–Si–B system

T , К	ΔG_T , кДж/моль		
	$\text{Zr} + 2\text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$	$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$	$\text{Mo} + \text{B} \rightarrow \text{MoB}$
298	–318,2	–131,3	–113,9
1000	–307,3	–130,0	–107,6
1500	–296,2	–128,3	–103,1
2000	–283,3	–107,6	–98,6
2100	–280,5	–101,2	–97,7
2200	–276,9	–94,9	–96,8
2300	–273,1	–88,5	–95,9
2400	–269,1	–82,1	–95,0
2500	–265,1	–75,8	–94,1

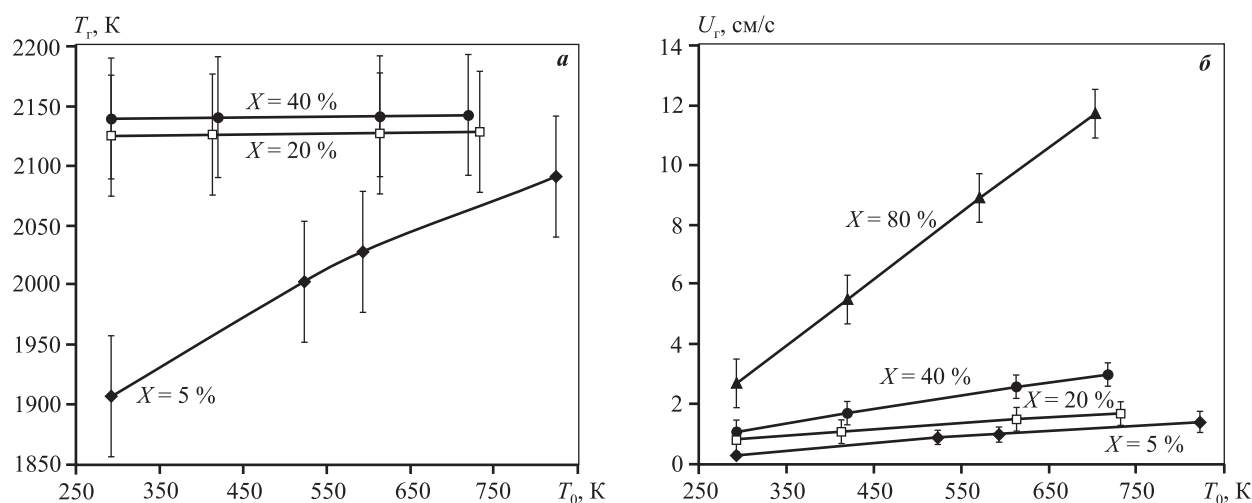


Рис. 3. Кинетические зависимости $T_g(T_0)$ (а) и $U_g(T_0)$ (б) для реакционных смесей, рассчитанных на образование $XZrB_2 - (100 - X)(MoSi_2 - MoB)$ при $X = 5 \div 80\%$

Fig. 3. $T_c(T_0)$ (a) and $U_c(T_0)$ (b) kinetic dependences for reaction mixtures calculated for $XZrB_2 - (100 - X)(MoSi_2 - MoB)$ formation at $X = 5 \div 80\%$

ем содержания Zr и В в реакционной смеси из-за увеличения общей энергетики системы за счет образования большего количества ZrB_2 ($\Delta H_{298} = -328$ кДж/моль). Наиболее чувствительным к росту T_0 оказался состав с $X = 80\%$.

Зависимости $T_g(T_0)$ для исследуемых смесей имеют различный характер. При минимальном содержании Zr и В ($X = 5\%$) определяющим является взаимодействие Mo с Si с образованием $MoSi_2$ по механизму реакционной диффузии, наблюдается линейный рост зависимости $T_g(T_0)$. Повышение содержания Zr и В в реакционной смеси ($X = 20$ и 40%) приводит к росту T_g также за счет увеличения вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе. Однако для данных составов подъем T_0 до 750 К не оказывает влияния на T_g (2140 ± 50 К). Такое поведение характерно для СВС-систем, при горении которых существенно повышается доля расплава в результате плавления продуктов. По-видимому, в данном случае объем расплава увеличивается за счет контактного плавления псевдобинарной эвтектики $MoSi_2 - ZrB_2$ (2180 К) [36], а также эвтектики между продуктом $MoSi_2$ и промежуточной фазой Mo_5Si_3 (2173 К) [37]. Это подтверждается значительной усадкой образцов при горении. Также в начальный момент количество жидкой фазы может увеличиваться за счет образования эвтектических расплавов Zr—Si (1643 К) и Zr—В (1953 К). Достоверно определить T_g смеси с $X = 80\%$ не удалось ввиду ограничения работоспособности W—Re-термопары до 2800 К.

Следует отметить, что экспериментальные T_g оказались ниже $T_g^{ад}$ на 150—200 К вследствие тепловых потерь.

Для оценки эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) процесса горения построены экспериментальные зависимости $\ln(U_g/T_g)$ от $1/T_g$ (рис. 4). Для смесей при $X = 5 \div 40\%$ ее значения составили 50—

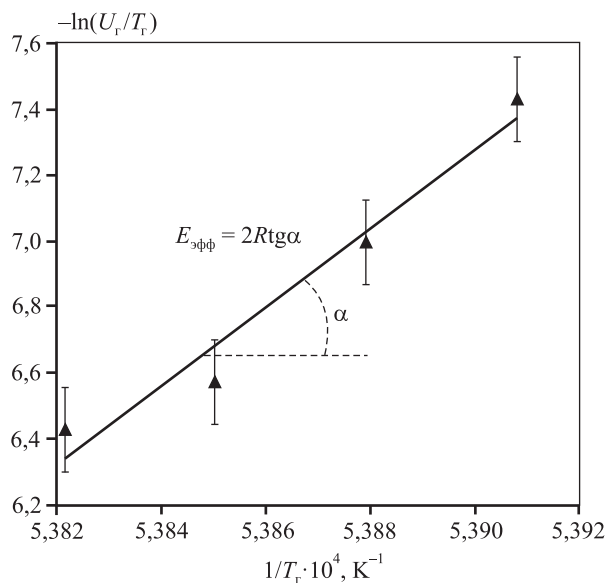


Рис. 4. Полулогарифмическая зависимость скорости горения для реакционной смеси при $X = 40\%$ от обратной температуры горения

Fig. 4. Semi-logarithmic dependence of the combustion rate for the reaction mixture at $X = 40\%$ on the inverse combustion temperature

196 кДж/моль, что подтверждает определяющую роль процессов массопереноса через жидкую фазу. Разница в значениях $E_{эфф}$ связана с различной объемной долей расплава. Близкие значения $E_{эфф}$ были получены при элементном синтезе керамики ZrB_2 —SiC [38].

Результаты исследований стадийности фазовых превращений в волне горения для образца с $X = 40\%$ представлены на рис. 5 в виде выборочной последовательности дифрактограмм, снятых при его сгорании методом ДД с временным разрешением 0,25 с. Дифрактограмма реакционной смеси

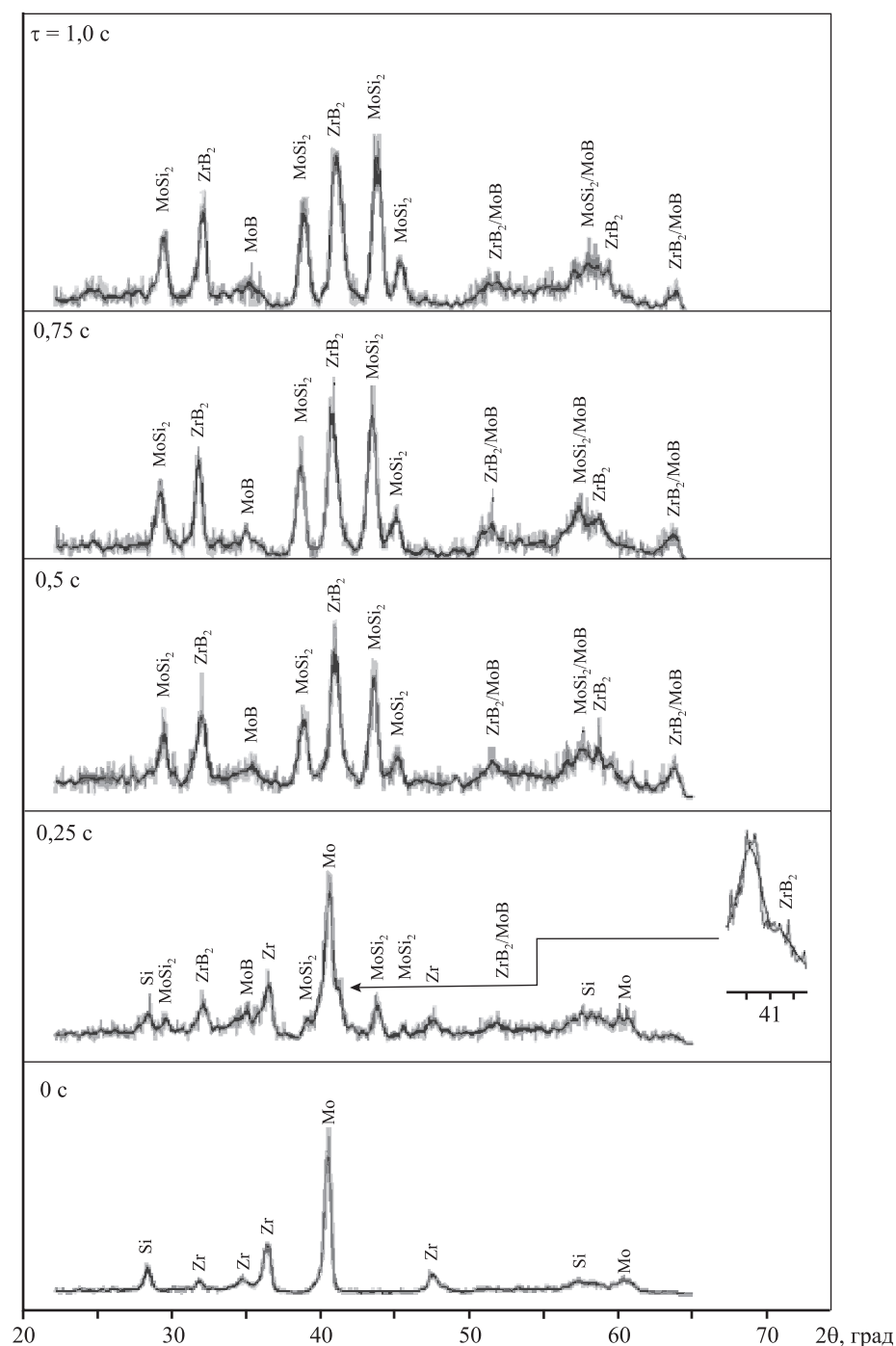


Рис. 5. Последовательность дифрактограмм, полученная методом ДД при горении реакционной смеси с $X = 40\%$

Fig. 5. Sequence of diffraction patterns obtained by dynamic diffraction during the reaction mixture combustion at $X = 40\%$

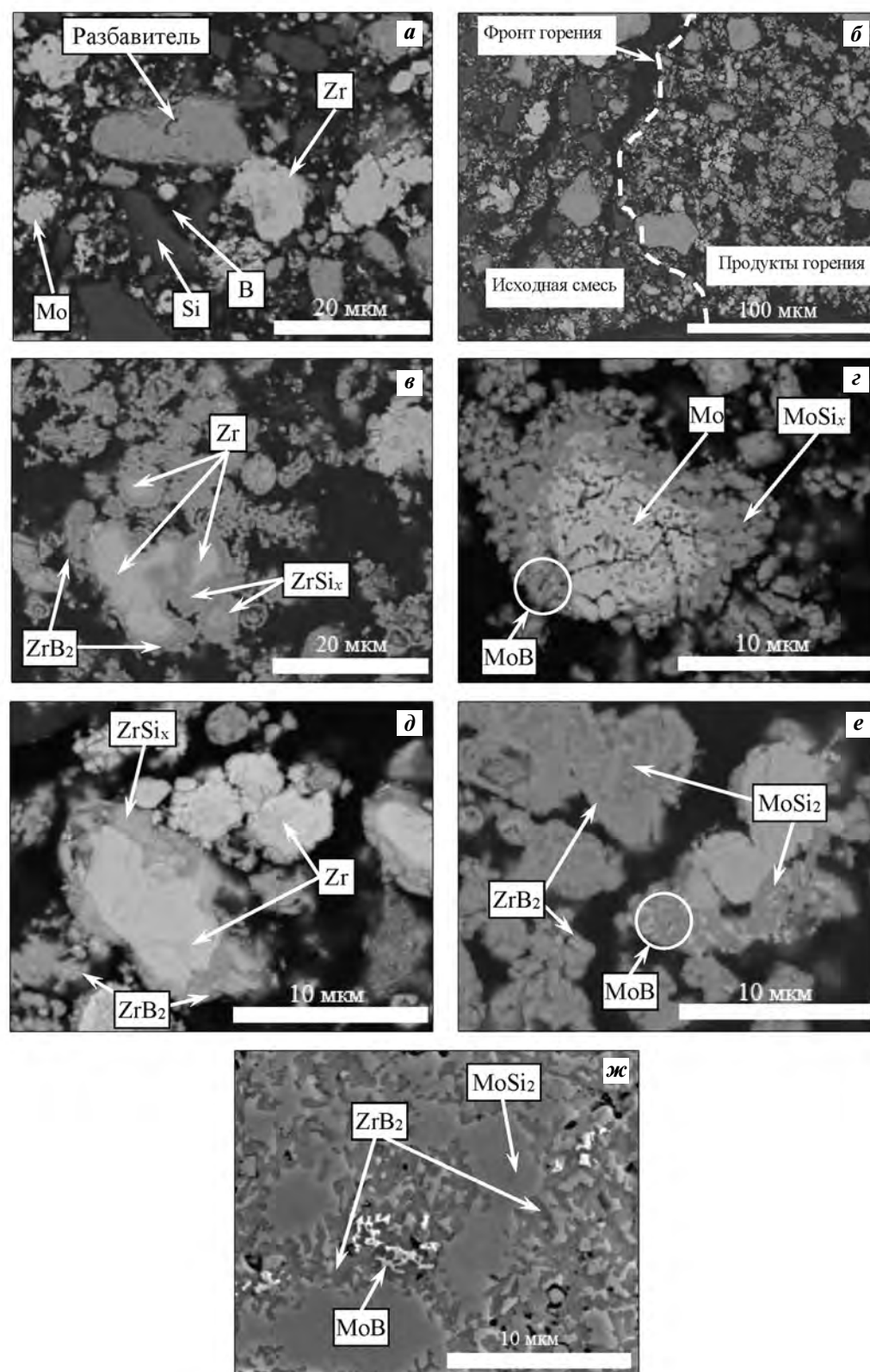


Рис. 6. Микроструктуры характерных зон образца при $X = 40\%$ с закаленным фронтом горения
 а – зона прогрева; б – фронт горения; в–г – зона сразу за фронтом горения; е – зона догорания; ж – конечные продукты

Fig. 6. Microstructures of specific sample zones at $X = 40\%$ with a quenched combustion front
 а – pre-heating zone; б – combustion front; в–г – zone immediately behind the combustion front; е – post combustion zone; ж – final products

($\tau = 0$ с) содержит пики исходных кристаллических компонентов. Спустя 0,25 с через анализируемый участок проходит волна горения, на дифрактограмме появляются линии продуктов ZrB_2 , $MoSi_2$ и MoB . Интенсивность пиков исходных компонентов снижается в результате частичного плавления, а спустя еще 0,25 с ($\tau = 0,5$ с) они полностью исчезают. С течением времени ($\tau = 0,5 \div 1,0$ с) фазовый состав продуктов не меняется. Таким образом, конечный продукт формируется сразу во фронте горения за время менее 0,25 с.

Результаты микроструктурных исследований характерных зон закаленного фронта горения представлены на рис. 6. Закалить фронт удалось только при 40 %-ном разбавлении смеси продуктом синтеза. В зоне прогрева структура представлена компонентами исходной смеси и инертного разбавителя (рис. 6, а). Во фронте горения при $T_f \sim 2140$ К плавятся Si и бинарные эвтектики $Zr-Si$ (1643 К), $Mo-Si$ (1673 К), $Zr-B$ (1953 К), возможно частичное плавление Zr (2128 К). По мере насыщения многокомпонентного расплава бором кристаллизуются первичные зерна ZrB_2 и MoB (рис. 6, в, г). Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Mo , реагирует с ними с образованием слоя $ZrSi_x$ или $MoSi_x$ на их поверхности по механизму реакционной диффузии.

В результате в зоне сразу за фронтом горения наблюдается образование кольцевых структур, ядро которых состоит из металлических Zr или

Mo , а оболочка представляет собой закристаллизовавшийся расплав $ZrSi_x$ или $MoSi_x$ (рис. 6, в—д). Отсутствие на рентгенограммах ДД самостоятельных линий соединений Zr с Si , вероятно, связано с коротким временем их существования (менее 0,25 с) в волне горения, а также с чрезвычайно высокой скоростью охлаждения при закалке в отличие от условий проведения ДД. По мере продвижения к зоне догорания увеличивается размер боридных зерен, а кольцевые структуры исчезают (рис. 6, е), что свидетельствует о гомогенизации химического и фазового составов. Структура образца в данной зоне и в области конечных продуктов является трехфазной и состоит из матрицы $MoSi_2$ и зерен ZrB_2 и MoB .

В табл. 4 приведен фазовый состав продуктов синтеза, который соответствует расчету и включает фазы ZrB_2 , $MoSi_2$ и MoB , содержание которых меняется в зависимости от состава смеси. Небольшие отличия связаны с погрешностью количественного РФА. С увеличением концентрации Zr и B растет доля ZrB_2 от 5 до 83 %, а содержание $MoSi_2$ и MoB снижается с 86 до 14 % и с 9 до 2 % соответственно. В продуктах синтеза при $X = 40$ и 80 % содержится примерно 1 % ZrO_2 , который присутствует в исходном порошке Zr . Существенных отличий параметров решеток основных фаз не установлено.

Таким образом, в работе показана возможность получения методом СВС гетерофазных композиционных керамик ZrB_2-MoSi_2-MoB с кон-

Таблица 4. Фазовый состав продуктов горения реакционных смесей $Zr-Mo-Si-B$

Table 4. Phase composition of the $Zr-Mo-Si-B$ reaction mixture combustion products

Расчетное содержание ZrB_2 X , %	Фазы							
	ZrB_2		$MoSi_2$		MoB		ZrO_2	
	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм	Доля, мас. %	Период решетки, нм
5	5	$a = 0,3154$ $c = 0,3503$	86	$a = 0,3203$ $c = 0,7843$	9	$a = 0,3155$ $b = 0,8503$ $c = 0,3076$	—	—
20	22	$a = 0,3154$ $c = 0,3509$	73	$a = 0,3203$ $c = 0,7844$	5	—	—	—
40	42	$a = 0,3156$ $c = 0,3512$	54	$a = 0,3204$ $c = 0,7845$	3	—	1	—
80	83	$a = 0,3155$ $c = 0,3509$	14	$a = 0,3205$ $c = 0,7849$	2	—	1	$a = 0,5170$ $b = 0,5231$ $c = 5,340$ $\beta = 89,748^\circ$

тролируемым фазовым составом, перспективных для изготовления узлов и элементов конструкций энергетических установок.

Заключение

Методом СВС из элементов получены перспективные гетерофазные керамические материалы составов $X\text{ZrB}_2 + (100 - X)(\text{MoSi}_2 - \text{MoB})$ при параметре $X = 5 \div 80 \%$.

Проведен термодинамический анализ возможных химических и фазовых превращений при горении смесей $\text{Zr}-\text{Mo}-\text{Si}-\text{B}$. Показано, что $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ меняется от 2095 до 3322 К, а продукты горения при этом находятся как в жидком, так и в конденсированном состоянии в зависимости от состава смеси. В интервале 298–2500 К предпочтительной является реакция образования ZrB_2 , ΔG_T которой в 3 раза выше, чем у реакций образования MoSi_2 и MoB . Выше 2200 К более термодинамически выгодным становится образование MoB . Оценки стабильности продуктов горения показали, что фазы ZrB_2 , MoSi_2 и MoB находятся в равновесии.

Исследованы кинетика и механизм горения смесей. Зависимости $T_{\text{г}}(T_0)$ и $U_{\text{г}}(T_0)$ линейны, что предполагает неизменный механизм горения в диапазоне $T_0 = 298 \div 800$ К. Предварительный подогрев приводит к росту $U_{\text{г}}$. Аналогичное влияние оказывает повышение относительной доли Zr и B в смеси, что увеличивает тепловыделение и $T_{\text{г}}$. Для смеси с минимальным содержанием Zr и B определяющим является взаимодействие Mo с Si с образованием MoSi_2 по механизму реакционной диффузии. При увеличении содержания Zr и B подъем T_0 до 750 К не оказывает влияния на $T_{\text{г}}$, что характерно для систем, при горении которых образуется расплав. Оценочные значения $E_{\text{эфф}}$ (50–196 кДж/моль) подтверждают определяющее влияние на кинетику горения процессов массопереноса, протекающих через расплав.

Изучены стадийность фазовых превращений и механизм структурообразования продуктов горения. Во фронте горения образуется многокомпонентный расплав $\text{Si}-\text{Zr}-\text{Mo}$, из которого кристаллизуются первичные зерна ZrB_2 и MoB по мере его насыщения бором. Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Mo и реагирует с появлением пленок ZrSi_x , MoSi_x . За фронтом горения образуются кольцевые структуры, которые исчезают по мере продвижения к зоне

догорания. Состав продуктов формируется сразу во фронте горения за время менее 0,25 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117-П).

Acknowledgments. *The research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 19-19-00117-П).*

Литература/References

1. *Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y.* Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2014.
2. *Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G.* Processing, microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 9. P. 6942–6948.
3. *RajuGolla B., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K.* Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2020. Vol. 111. P. 100651.
4. *Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W.G., Talmy I.* UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Electrochem. Soc. Interf.* 2007. Vol. 16. P. 30–36.
5. *Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K.* Investigations on synthesis of ZrB_2 and development of new composites with HfB_2 and TiSi_2 . *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. Iss. 1. P. 21–30.
6. *Nasseri M.M.* Comparison of HfB_2 and ZrB_2 behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603–606.
7. *Sonber J.K., Suri A.K.* Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review. *Adv. Appl. Ceram.* 2011. Vol. 10. P. 321–334.
8. *Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J.* A model for transitions in oxidation regimes of ZrB_2 . *Mater. Sci. Forum.* 2008. Vol. 595–598. P. 823–832.
9. *Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J.* A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 . *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999–6010.
10. *Silvestroni L., Stricker K., Sciti D., Kleebe H.-J.* Understanding the oxidation behavior of a $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$ composite at ultra-high temperatures. *Acta Mater.* 2018. Vol. 151. P. 216–228.
11. *Zhang W.Z., Zeng Y., Gbologan L., Xiong X., Huang B.Y.* Preparation and oxidation property of $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2/\text{SiC}$ coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2011. Vol. 21. P. 1538–1544.
12. *Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D.* Oxidation behavior and kinetics of ZrB_2 containing

- SiC chopped fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4377–4387.
13. Poilov V.Z., Pryamlova E.N. Thermodynamics of oxidation of zirconium and hafnium borides. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61. P. 55–58.
 14. Zhang L., Tong Z., He R., Xie C., Bai X., Yang Y., Fang D. Key issues of MoSi₂–UHTC ceramics for ultrahigh temperature heating element applications: Mechanical, electrical, oxidation and thermal shock behaviors. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 780. P. 156–163.
 15. Paul T.R., Mondal M.K., Mallik M. Dry sliding wear response of ZrB₂–20vol.%MoSi₂ composite. *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. P. 7174–7183.
 16. Sciti D., Brach M., Bellosi A. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB₂–MoSi₂ ceramic. *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53. P. 1297–1302.
 17. Guo W.M., Yang Z.G., Zhang G.J. Microstructural evolution of ZrB₂–MoSi₂ composites during heat treatment. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2931–2935.
 18. Wang R., Li W. Effects of microstructures and flaw evolution on the fracture strength of ZrB₂–MoSi₂ composites under high temperatures. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 644. P. 582–588.
 19. Liu H.T., Zou J., Ni D.W., Liu J.X., Zhang G.J. Anisotropy oxidation of textured ZrB₂–MoSi₂ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 3469–3476.
 20. Chamberlain A.L., Fahreholtz W.G., Hilmas G.E. Characterization of zirconium diboride-molybdenum disilicide ceramics. *Ceram. Trans.* 2003. Vol. 153. P. 299–398.
 21. Lavrenko V.O., Panasyuk A.D., Grigorev O.M., Koroteev O.V., Kotenko V.A. High-temperature (to 1600 °C) oxidation of ZrB₂–MoSi₂ ceramics in air. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2012. Vol. 51. P. 102–107.
 22. Silvestroni L., Sciti D. Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf- and Zr–B₂ composites produced by pressureless sintering. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. P. 165–168.
 23. Sciti D., Silvestroni L., Nygren M. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of MoSi₂ as sintering aid. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 1287–1296.
 24. Silvestroni L., Kleebe H.-J., Lauterbach S., Muller M. Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with MoSi₂ addition: Densification mechanisms. *J. Mater. Res.* 2010. Vol. 25. Iss. 5. P. 828–834.
 25. Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂–MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques. *Mater. Sci. Eng.* 2006. Vol. 434. P. 3003–3009.
 26. Abdollahi A., Valefi Z., Ehsani N. Erosion mechanism of ternary-phase SiC/ZrB₂–MoSi₂–SiC ultra-high temperature multilayer coating under supersonic flame at 90° angle with speed of 1400 m/s (Mach 4). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 972–987.
 27. Zhu L., Zhu Y., Ren X., Zhang P., Qiao J., Feng P. Microstructure, properties and oxidation behavior of MoSi₂–MoB–ZrO₂ coating for Mo substrate using spark plasma sintering. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 375. P. 773–781.
 28. Zhu G., Wang X., Feng P., Liu Z., Niu J., Akhtar F. Synthesis and properties of MoSi₂–MoB–SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99. P. 1147–1150.
 29. Taleghani P.R., Bakhshi S.R., Erfanmanesh M., Borhani G.H., Vafaei R. Improvement of MoSi₂ oxidation resistance via boron addition: Fabrication of MoB/MoSi₂ composite by mechanical alloying and subsequent reactive sintering. *Powder Technol.* 2014. Vol. 254. P. 241–247.
 30. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂–MoB ceramics in the 600–1200 °C temperature range. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 10478–10486.
 31. Schneibel J.H., Sekhar J.A. Microstructure and properties of MoSi₂–MoB and MoSi₂–Mo₅Si₃ molybdenum silicides. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 340. Iss. 1–2. P. 204–211.
 32. Guicciardi S., Swarnakar A.K., Biest O.V., Sciti D. Temperature dependence of the dynamic Young's modulus of ZrB₂–MoSi₂ ultra-refractory ceramic composites. *Scr. Mater.* 2010. Vol. 62. P. 831–834.
 33. Grohsmeyer R.J., Silvestroni L., Hilmas G.E., Monteverde F., Fahreholtz W.G., D'Angio A., Sciti D. ZrB₂–MoSi₂ ceramics: A comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part I: Processing and microstructure. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 1939–1947.
 34. Francis L.F. Materials processing: A unified approach to processing of metals, ceramics and polymers. Oxford: Elsevier Inc., 2016.
 35. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Oxford: Elsevier, 2017.
 36. Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nagaeva Yu.V., Hovsepyan A.H. On interaction in MoSi₂–Me^{IV}B₂ system. *Proc. NAS RA SEUA: Tech. Sci.* 2011. Vol. 64. Iss. 1. P. 36–43.
 37. Vega Farje J.A., Matsunoshita H., Kishida K., Inui H. Microstructure and mechanical properties of a MoSi₂–Mo₅Si₃ eutectic composite processed by laser surface melting. *Mater. Char.* 2019. Vol. 148. P. 162–170.
 38. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂–SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 2792–2801.

Влияние режимов нагрева и охлаждения на изотермическое $\beta \rightarrow \omega$ превращение в сплаве Ti–22Nb–6Zr

© 2022 г. С.М. Дубинский¹, А.П. Баранова¹, В. Браиловский²

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

² Ecole de Technologie Supérieure, г. Монреаль, Канада

Статья поступила в редакцию 23.05.2022 г., доработана 25.05.2022 г., подписана в печать 27.05.2022 г.

Аннотация: Рентгенографически изучено влияние режимов нагрева и охлаждения перед старением сплава Ti–22Nb–6Zr (ат.%) с памятью формы на интенсивность образования изотермической ω_{iso} -фазы в интервале температур от 250 до 350 °С в течение 1 и 3 ч. Показано, что для интенсивного образования ω_{iso} -фазы наиболее эффективна схема выхода в интервал старения, включающая быстрое охлаждение в воде до $t_{комн}$ от температуры отжига 600 °С и последующий быстрый нагрев до температуры старения 300 °С. Все остальные использованные схемы выхода в интервал старения, включающие медленное охлаждение и/или нагрев, не приводят к формированию рентгенографически идентифицируемого количества ω_{iso} -фазы. При этом превращение $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ в интервале температур от 250 до 350 °С имеет выраженную С-образную кинетику с максимумом при 300 °С. Старение во всем интервале $t = 250 \div 350$ °С приводит к упрочнению и увеличению твердости сплава по сравнению с исходным состоянием. Причем твердость плавно растет при увеличении температуры старения от 250 до 300 °С и остается постоянной в интервале $t = 300 \div 350$ °С. Период решетки β -фазы сплава Ti–22Nb–6Zr остается неизменным во всем температурном интервале старения 250–350 °С, что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании ω_{iso} -фазы. Образующаяся в ходе старения сплава Ti–22Nb–6Zr во всем интервале $t = 250 \div 350$ °С ω_{iso} -фаза имеет соотношение $c_{\omega}/a_{\omega} = 0,613 \pm 0,002$, аналогичное соотношению c_{ω}/a_{ω} для сдвиговой атермической ω_{ath} -фазы, что, в свою очередь, дополнительно подчеркивает идентичность этих двух фазовых разновидностей.

Ключевые слова: титановые сплавы, сплавы с памятью формы, ω -фаза, рентгенография, параметры решетки, кинетика, твердость.

Дубинский С.М. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: dubinskiy.sm@isis.ru.

Баранова А.П. — аспирант кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС». E-mail: baranova.al.pavlovna@yandex.ru.

Браиловский В. — канд. техн. наук, проф. Высшей технологической школы (1100, rue Notre-Dame Ouest Montreal (Québec) H3C 1K3, Canada). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

Для цитирования: Дубинский С.М., Баранова А.П., Браиловский В. Влияние режимов нагрева и охлаждения на изотермическое $\beta \rightarrow \omega$ превращение в сплаве Ti–22Nb–6Zr. Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 5. С. 78–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-78-84.

Influence of heating and cooling routes on the isothermal $\beta \rightarrow \omega$ transition in Ti–22Nb–6Zr alloy

S.M. Dubinskiy¹, A.P. Baranova¹, V. Brailovski²

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

² Ecole de Technologie Supérieure, Montréal, Canada

Received 23.05.2022, revised 25.05.2022, accepted for publication 27.05.2022

Abstract: The influence of heating and cooling routes prior to the Ti–22Nb–6Zr (at.%) shape memory alloy ageing on the intensity of the isothermal ω_{iso} phase formation in the temperature range from 250 to 350 °C for 1 and 3 h was studied by X-ray diffraction. It was shown that for intensive ω_{iso} phase formation, the most efficient scheme for entering the ageing interval includes rapid water cooling to the room temperature

from the annealing temperature of 600 °C and subsequent rapid heating to the ageing temperature of 300 °C. All other schemes used for entering the aging interval including slow cooling and/or heating do not lead to the formation of any X-ray identifiable ω_{iso} phase amount. Whereas, the $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ transition in the temperature range from 250 to 350 °C has a pronounced C-shaped kinetics with a maximum at 300 °C. When aged in the entire range of $t = 250\div 350$ °C, the alloy features higher durability and hardness compared to the initial state. Moreover, the hardness gradually increases with an increase in the ageing temperature from 250 to 300 °C and remains constant in the temperature range of $t = 300\div 350$ °C. The β phase lattice parameter of the Ti–22Nb–6Zr alloy remains unchanged over the entire aging temperature range of 250–350 °C, which indicates the absence of noticeable diffusion element redistribution in the solid solution during the ω_{iso} phase formation. The ω_{iso} phase formed during the Ti–22Nb–6Zr alloy ageing over the entire temperature range of $t = 250\div 350$ °C has the ratio $c_{\omega}/a_{\omega} = 0.613 \pm 0.002$, which is similar to the c_{ω}/a_{ω} ratio for the shear-type athermal ω_{ath} phase, which in turn further emphasizes the identity of these two phase varieties.

Keywords: titanium alloys, shape memory alloys, ω -phase, X-ray diffraction, lattice parameters, kinetics, hardness.

Dubinskiy S.M. — Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of Metal forming department of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4).
E-mail: dubinskiy.sm@misis.ru.

Baranova A.P. — postgraduate student of Metal forming department of NUST «MISIS».
E-mail: baranova.al.pavlovna@yandex.ru.

Brailovski V. — Cand. Sci. (Eng.), prof. of Ecole de Technologie Supérieure (1100, rue Notre-Dame Ouest Montreal (Québec) H3C 1K3, Canada). E-mail: vladimir.brailovski@etsmtl.ca.

For citation: Dubinskiy S.M., Baranova A.P., Brailovski V. Influence of heating and cooling routes on the isothermal $\beta \rightarrow \omega$ transition in Ti–22Nb–6Zr alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 5. P. 78–84 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-78-84.

Введение

В настоящее время сплавы с памятью формы (СПФ) системы Ti–Nb–Zr являются перспективными материалами для применения в качестве элементов высоконагруженных остеоиндуктивных медицинских имплантатов благодаря их высоким биохимической и биомеханической совместимостям [1–10], а недавно обнаруженное эливарное поведение сплава Ti–22Nb–6Zr (ат.%) с памятью формы при охлаждении имеет большой потенциал при использовании его как материала с постоянным значением температурного коэффициента модуля упругости в широком температурном интервале [11].

С точки зрения биомедицинского применения для повышения функциональных свойств (таких, как величина обратимой деформации при реализации эффектов сверхупругости и памяти формы и циклическая долговечность) очень важно получить в этих сплавах наибольшую разность между дислокационным и фазовым пределами текучести для предотвращения дислокационного скольжения и более полной реализации мартенситного превращения при деформации [1–10]. Одним из путей достижения этой цели является дисперсионное упрочнение сплава путем выделения изотермической ω_{iso} -фазы, при этом данный способ представляет особый интерес, так как не требует пластической деформации и может быть использован для материалов, полученных методами адди-

тивных технологий и пористых структур [12–14]. С точки зрения эливарного поведения изучение формирования изотермической ω_{iso} -фазы является важной задачей для управления физическими свойствами, в частности модулем Юнга. Управление процессом формирования изотермической ω_{iso} -фазы делает возможным использование уникального эливарного эффекта при нагреве и охлаждении [11].

На сегодняшний день известно, что на образование ω_{iso} -фазы влияют особенности нагрева, выдержки и охлаждения в процессе старения [4, 13–16], однако их влияние на кинетику формирования ω_{iso} -фазы до конца не изучено [17, 18]. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании влияния режимов нагрева и охлаждения на изотермическое превращение $\beta \rightarrow \omega$ в сплаве с памятью формы Ti–22Nb–6Zr (ат.%) при старении.

Материалы и методики

Образцы сплава Ti–22Nb–6Zr (ат.%) (Flowserve Corp., США) были подвергнуты холодной прокатке с истинной деформацией $\epsilon = 0,3$ и отжигу при $t = 600$ °C в течение 30 мин для формирования в β -фазе полигонизованной дислокационной субструктуры, обеспечивающей оптимальное сочетание функциональных свойств [19]. Для оценки влияния схемы охлаждения и нагрева перед старе-

нием при $t = 300^\circ\text{C}$ на количество выделившейся ω_{iso} -фазы были рассмотрены и использованы следующие схемы выхода в температурный интервал старения:

1) быстрое охлаждение до комнатной температуры ($t_{\text{комн}}$) с последующим быстрым нагревом в предварительно разогретой печи до температуры старения $t_{\text{стар}}$ (традиционная схема);

2) медленное охлаждение до $t_{\text{комн}}$ с последующим медленным нагревом до $t_{\text{стар}}$;

3) медленное охлаждение до $t_{\text{комн}}$ с последующим быстрым нагревом в предварительно нагретой печи до $t_{\text{стар}}$;

4) медленное охлаждение до $t_{\text{стар}}$.

Быстрое охлаждение соответствовало охлаждению в воде ($\sim 500^\circ\text{C}/\text{с}$), быстрый нагрев — нагреву в предварительно разогретой печи ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{с}$), а медленное охлаждение и нагрев — охлаждению и нагреву в печи со скоростью $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. После определения схемы выхода в температурный интервал старения, позволяющей получить наибольшее количество ω_{iso} -фазы, данная схема была применена для старения в температурном диапазоне от 250 до 350°C в течение 1 и 3 ч для изучения кинетики образования ω_{iso} -фазы. Такое время выдержки при старении выбрано на основании предыдущих исследований [20].

Во всех схемах охлаждение проводили от температуры последеформационного отжига (600°C) в области β -фазы, а старение — при 300°C в течение 1 и 3 ч с последующим охлаждением в воде для стабилизации структуры и предотвращения неконтролируемого образования ω_{iso} -фазы после всех режимов. Рентгенофазовый анализ осуществляли при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Период решетки (a_β) ОЦК β -фазы рассчитывали методом экстраполяции по Нельсону—Райли. Периоды решетки гексагональной ω_{iso} -фазы определяли методом наименьших квадратов. Твердость измеряли по методу Виккерса на твердомере «Metkon МН-6» (Турция) с усилием 200 г и временем выдержки 10 с.

Результаты и их обсуждение

Наиболее интенсивное образование ω_{iso} -фазы соответствует первой схеме термообработки: быстрое охлаждение в воде до $t_{\text{комн}}$ от температуры отжига 600°C с последующим быстрым нагревом до температуры старения $t_{\text{стар}} = 300^\circ\text{C}$ (рис. 1). Уве-

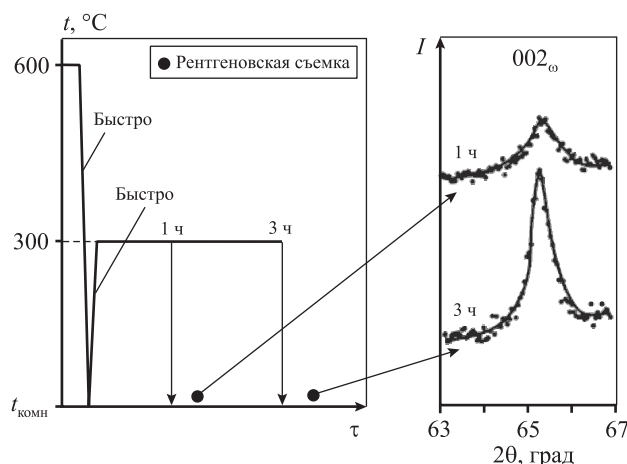


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения пика $\{002\}$ ω_{iso} -фазы после старения при $t = 300^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ и 3 ч) с предварительным быстрым охлаждением до $t_{\text{комн}}$ и быстрым нагревом до $t_{\text{стар}}$

Fig. 1. Fragments of the X-ray diffractograms in vicinity of the ω_{iso} -phase X-ray diffraction peak position $\{002\}$ after ageing at 300°C ($\tau = 1$ and 3 h) with preliminary rapid cooling to RT and rapid heating to t_{ag}

личение времени старения с 1 до 3 ч приводит к повышению интенсивности (I) рентгеновских линий ω_{iso} -фазы почти в 3 раза. Такая схема является самой традиционной и чаще всего используется для проведения старения в сплавах с памятью формы системы Ti—Nb—Zr [12—17].

Все остальные схемы термообработки не обеспечивают формирование видимых пиков рентгеновских линий ω_{iso} -фазы (рис. 2) как после 1-часового, так и 3-часового старения за исключением небольшого (но, скорее всего, незначимого) увеличения интенсивности фона вблизи положения пика 002_ω после 3 ч старения. Это связано с тем, что в первой схеме быстрое охлаждение создает большие «начальные» (закалочные) напряжения, связанные, прежде всего, с анизотропией теплового расширения зерен, микронапряжениями границ зерен, субграниц, индивидуальных дислокаций и др. Эти напряжения способствуют образованию ω_{iso} -фазы, а быстрый нагрев препятствует релаксации этих напряжений до достижения температуры старения. В остальных же схемах происходит слабая генерация внутренних «начальных» напряжений при медленном охлаждении или их релаксация при медленном нагреве, что приводит к меньшему числу предпочтительных мест образования ω_{iso} -фазы при старении.

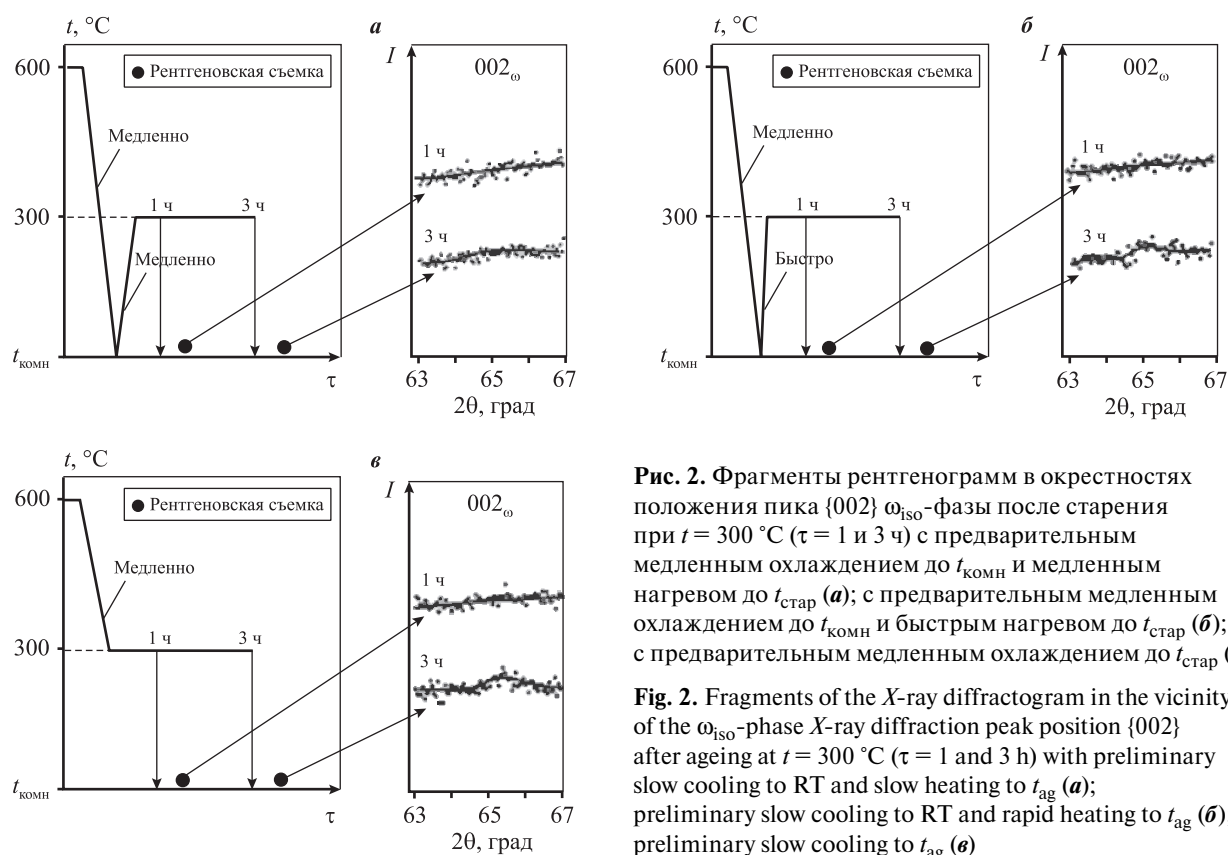


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения пика $\{002\} \omega_{\text{iso}}$ -фазы после старения при $t = 300^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ и 3 ч) с предварительным медленным охлаждением до $t_{\text{комн}}$ и медленным нагревом до $t_{\text{стар}}$ (**а**); с предварительным медленным охлаждением до $t_{\text{комн}}$ и быстрым нагревом до $t_{\text{стар}}$ (**б**); с предварительным медленным охлаждением до $t_{\text{стар}}$ (**в**)

Fig. 2. Fragments of the X-ray diffractogram in the vicinity of the ω_{iso} -phase X-ray diffraction peak position $\{002\}$ after ageing at $t = 300^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ and 3 h) with preliminary slow cooling to RT and slow heating to t_{ag} (**a**); preliminary slow cooling to RT and rapid heating to t_{ag} (**b**); preliminary slow cooling to t_{ag} (**c**)

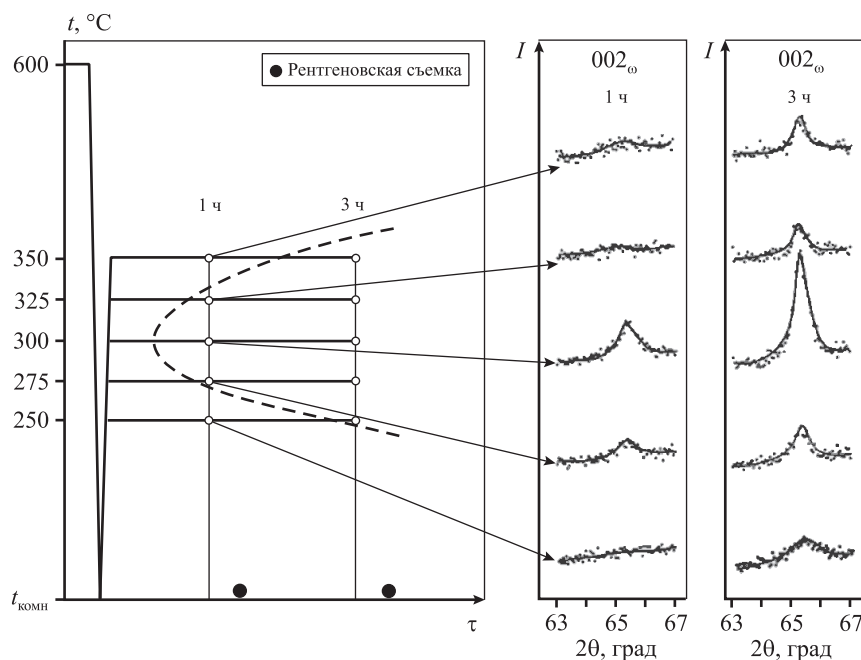


Рис. 3. Схематическая C-образная кривая образования ω_{iso} -фазы и фрагменты рентгенограмм в окрестностях положения пика $\{002\} \omega_{\text{iso}}$ -фазы после старения сплава Ti–22Nb–6Zr с памятью формы при $t_{\text{стар}} = 250\div 350^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ и 3 ч)

Fig. 3. C-curve of ω_{iso} -phase formation and fragments of the X-ray diffractograms in vicinity of the ω_{iso} -phase peak position $\{002\}$ after ageing at $t_{\text{ag}} = 250\div 350^\circ\text{C}$ ($\tau = 1$ and 3 h) Ti–22Nb–6Zr shape memory alloy

Поскольку наибольшее количество ω_{iso} -фазы формируется после быстрого охлаждения до $t_{\text{комн}}$ с последующим быстрым нагревом до $t_{\text{стар}}$, данная схема предварительной обработки была применена для изучения образования ω_{iso} -фазы в зависимости от температуры (250–350 °C) и времени старения ($\tau = 1$ и 3 ч). Как видно из рис. 3, наиболее интенсивное образование ω_{iso} -фазы происходит при $t_{\text{стар}} = 300$ °C и ослабевает в результате старения при более высоких и низких температурах, причем чем больше время старения, тем интенсивнее этот процесс. На краях исследуемого температурного интервала старения — нижнем (250 °C) и верхнем (350 °C) — рентгеновские линии {002} ω_{iso} -фазы после 1 ч практически не наблюдаются, а после 3 ч имеют в 3 раза меньшую интенсивность, чем после старения при $t_{\text{стар}} = 300$ °C.

После старения в течение 3 ч при всех температурах твердость сплава выше, чем в исходном состоянии (рис. 4). При этом она плавно растет с увеличением температуры старения от 250 до 300 °C, что соответствует повышению количества выделившейся ω_{iso} -фазы. Увеличенный разброс значений твердости сплава после старения при 350 °C может быть вызван малым количеством крупных частиц ω_{iso} -фазы и неравномерным их распределением.

Как видно из рис. 5, параметр решетки β -фазы (a_{β}) остается постоянным после старения при любой температуре, что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе при образовании ω_{iso} -фазы. Параметры решетки c_{ω} и a_{ω} изотерми-

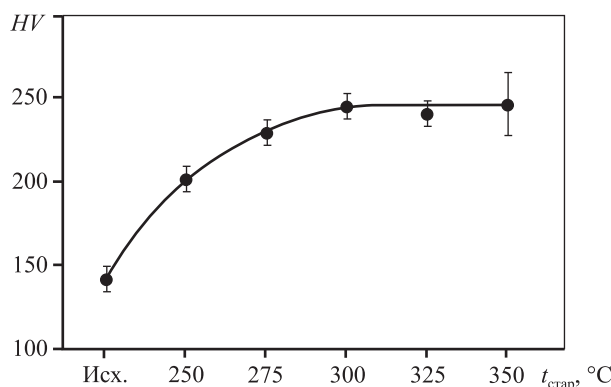


Рис. 4. Зависимость твердости по Виккерсу сплава Ti–22Nb–6Zr от температуры старения ($\tau = 3$ ч)

Fig. 4. Vickers hardness of the Ti–22Nb–6Zr alloy after ageing at t_{ag} ($\tau = 3$ h)

ческой ω_{iso} -фазы при $t_{\text{комн}}$ после всех температур старения постоянны в пределах погрешности, а их отношение $c_{\omega}/a_{\omega} = 0,613 \pm 0,002$ совпадает с ранее полученными данными [21]. Следовательно, кристаллическая решетка ω_{iso} -фазы не изменяется вне зависимости от температуры, при которой она образуется. Уменьшение температуры старения сопровождается уширением рентгеновской линии {002} ω_{iso} -фазы, при этом при пониженных температурах старения ширины линий достигают значений, близких к ширинам линий атермической бездиффузионной ω_{ath} -фазы [21]. Сужение пиков рентгеновских линий при более высоких темпера-

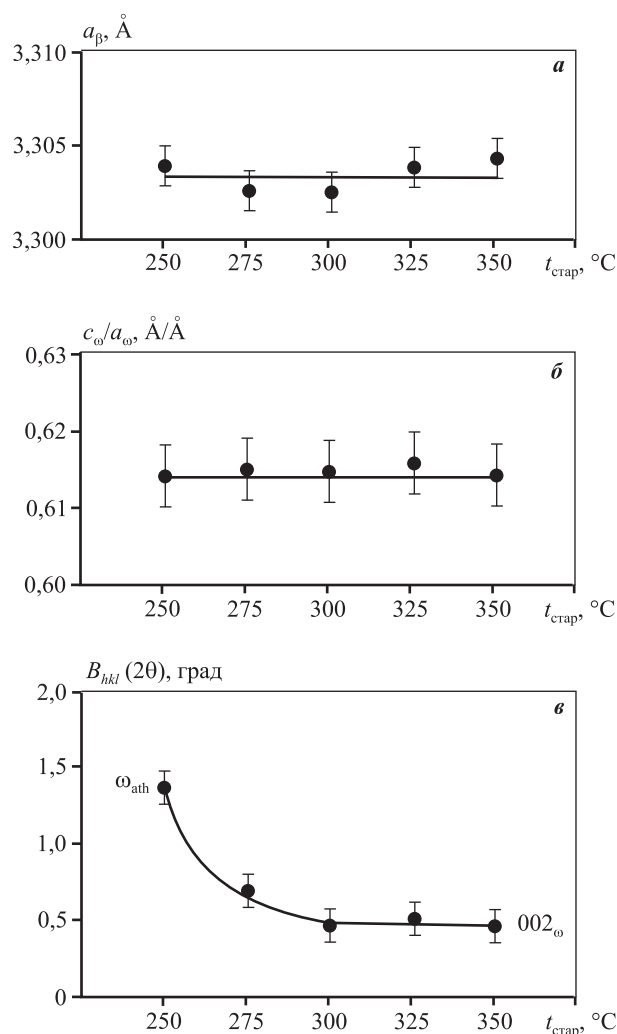


Рис. 5. Период решетки β -фазы (а), соотношение c_{ω}/a_{ω} ω_{iso} -фазы (б) и ширина B_{hkl} рентгеновской линии {002} ω_{iso} -фазы (в) после старения в течение 3 ч сплава Ti–22Nb–6Zr ($t_{\text{стар}} = 250 \div 350$ °C)

Fig. 5. β -phase lattice parameter (а), ω_{iso} -phase c_{ω}/a_{ω} ratio (б) and X-ray line width B_{hkl} of the ω_{iso} -phase peak position {002} (в) after ageing for 3 h ($t_{\text{ag}} = 250 \div 350$ °C) Ti–22Nb–6Zr alloy

турах старения, скорее всего, связано с более интенсивной релаксацией дефектов решетки и микронапряжений, возникающих при образовании ω_{iso} -фазы.

Следует иметь в виду, что интенсивности рентгеновских пиков ω_{iso} -фазы могут быть чувствительны к условиям съемки, размерам образца и ориентации зерен. Поэтому важной оценочной характеристикой количества образовавшейся ω_{iso} -фазы является соотношение суммарных интегральных интенсивностей выделившейся фазы и матрицы ($\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta}$). Это соотношение имеет максимум $\Sigma I_{\omega}/\Sigma I_{\beta} = 0,09 \pm 0,01$ после старения при $t = 300^\circ\text{C}$ ($\tau = 3$ ч), что в 3–5 раз больше, чем на границах температурного интервала старения. Такое поведение характерно для С-образной кинетики образования ω_{iso} -фазы.

Выводы

1. Для интенсивного образования изотермической ω_{iso} -фазы наиболее эффективной схемой выхода на температуру старения (300°C) сплава Ti–22Nb–6Zr (ат.%) является схема, включающая быстрое охлаждение в воде до $t_{\text{комн}}$ от температуры отжига 600°C с последующим быстрым нагревом до температуры старения. Другие изученные схемы выхода в интервал старения с медленным охлаждением и/или нагревом не приводят к формированию рентгенографически идентифицируемого количества ω_{iso} -фазы.

2. В сплаве Ti–22Nb–6Zr $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ -превращение в интервале температур $250\text{--}350^\circ\text{C}$ имеет выраженную С-образную кинетику с максимумом при 300°C . Старение в интервале $t_{\text{стар}} = 250\div 350^\circ\text{C}$ приводит к дисперсионному упрочнению, проявляющемуся в увеличении твердости сплава Ti–22Nb–6Zr по сравнению с исходным закаленным состоянием. Причем твердость плавно растет при повышении температуры старения от 250 до 300°C и незначительно изменяется в интервале от 300 до 350°C . Увеличенный разброс значений твердости после старения при 350°C может быть результатом возникновения микронеоднородности структуры в связи с увеличением размеров выделившихся частиц ω_{iso} -фазы.

3. Период решетки β -фазы сплава Ti–22Nb–6Zr остается неизменным во всем температурном интервале старения $250\text{--}350^\circ\text{C}$, что свидетельствует об отсутствии заметного диффузионного перераспределения элементов в твердом растворе

при образовании ω_{iso} -фазы. Следовательно, ведущим механизмом превращения $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ является преимущественно сдвиговой механизм, контролируемый уровнем «начальных» напряжений, обеспечивающих предпочтительные места для выделения ω_{iso} -фазы, без существенного вклада диффузионного распределения элементов.

4. Образующаяся в ходе старения сплава Ti–22Nb–6Zr во всем интервале температур $250\text{--}350^\circ\text{C}$ ω_{iso} -фаза имеет соотношение $c_{\omega}/a_{\omega} = 0,613 \pm 0,002$, совпадающее с соотношением c_{ω}/a_{ω} для сдвиговой атермической ω_{ath} -фазы, что дополнительно подчеркивает идентичность этих двух фазовых разновидностей.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10167, <https://rscf.ru/project/21-73-10167/> (термомеханическая обработка и измерение твердости) и Канадского совета по естественным наукам и инженерным исследованиям (NSERC) (выплавка слитков).

Acknowledgments. *The present work has been carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project number 21-73-10167, <https://rscf.ru/en/project/21-73-10167/> (thermomechanical treatment and hardness measurement) and the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (ingot manufacturing).*

Литература/References

1. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2008. No. 1. P. 30–42.
2. Biesiekierski A., Wang J., Abdel-Hady Gepreel M., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* 2012. No. 8. P. 1661–1669.
3. Bönisch M., Calin M., Waitz T., Panigrahi A., Zehetbauer M., Gebert A., Skrotzki W., Eckert J. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013. No. 14 (5). P. 55004.
4. Aeby-Gautier E., Settefrati A., Bruneseaux F., Appolaire B., Denand B., Dehmas M., Geandier G., Boulet P. Isothermal α' formation in β metastable titanium alloys. *J. Alloys Compd.* 2013. No. 577. P. 5439–5443.
5. Kim H.Y., Fu J., Tobe H., Kim J.I., Miyazaki S. Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys. *Shape Memory Superelast.* 2015. No. 1. P. 107–116.
6. Niinomi M. Metals for biomedical devices. Woodhead Publ., 2019.
7. Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Yang R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 441. P. 112–118.

8. Kim J. Il, Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. No. 403. P. 334–339.
9. Gasik M.M., Yu H. Phase equilibria and thermal behavior of the biomedical Ti–Nb–Zr alloy. *Mater. Sci.* 2009. RM 29.
10. Camilo A., Salvador F., Opini V.C., Mello M.G., Caram R. Effects of double-aging heat-treatments on the microstructure and mechanical behavior of an Nb-modified Ti-5553 alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 782. P. 137–142.
11. Dubinskiy S., Markova G., Baranova A., Vvedenskiy V., Minkova I., Prokoshkin S., Brailovski V. A non-typical Elinvar effect on cooling of a beta Ti–Nb–Zr alloy. *Mater. Lett.* 2022. No. 314. P. 131870.
12. Li Q., Niinomi M., Nakai M., Cui Z., Zhu S., Yang X. Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti–24at.%Nb–(0, 2, 4)at.%Zr alloy subjected to aging treatment. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 536. P. 197–206.
13. Wang K., Wu D., Wang D., Deng Z., Tian Y., Zhang L., Liu L. Influence of cooling rate on ω phase precipitation and deformation mechanism of a novel metastable β titanium alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. Vol. 829. P. 142–151.
14. Tang X., Ahmed T., Rack H.J. Phase transformations in Ti–Nb–Ta and Ti–Nb–Ta–Zr alloys. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 1805–1811.
15. Hickman B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. *J. Mater. Sci.* 1969. Vol. 4. P. 554–563.
16. Devaraj A., Williams A., Nag S., Srinivasan R., Fraser H.L., Banerjee R. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy. *Scr. Mater.* 2009. Vol. 61. P. 701–704.
17. Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at.% Nb alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 438–440. P. 839–843.
18. Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Yang R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2006. Vol. 441. P. 112–118.
19. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., Inaekyan K.E., Korotitskiy A.V., Filonov M.R., Petrzhih M.I. Structure formation during thermomechanical processing of Ti–Nb–(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect. *Phys. Met. Metallography*. 2011. Vol. 112. P. 503–516.
20. Inaekyan K., Brailovski V., Prokoshkin S., Pushin V., Dubinskiy S., Sheremetyev V. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys. *Mater. Charact.* 2015. Vol. 103. P. 65–74.
21. Dubinskiy S., Korotitskiy A., Prokoshkin S., Brailovski V. In situ X-ray diffraction study of athermal and isothermal omega-phase crystal lattice in Ti–Nb-based shape memory alloys. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 168. P. 155–157.

Памяти Владимира Ивановича Никитина

1 сентября 2022 г. на 81-м году после тяжелой и продолжительной болезни ушел из жизни Владимир Иванович Никитин — профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета (СамГТУ).

Всю свою жизнь Владимир Иванович посвятил развитию литейной науки и подготовке специалистов и научных кадров в этой области.

После окончания в 1964 г. Красноярского института цветных металлов (КИЦМ) по специальности «Литейное производство черных и цветных металлов» В.И. Никитин работал мастером, технологом и старшим технологом на Омском моторостроительном заводе, а затем начальником технологического бюро на Омском электромеханическом заводе. После защиты в 1973 г. кандидатской диссертации на тему «Исследование влияния наследственных признаков и характеристик шихты на свойства алюминиевых сплавов» он продолжил трудовую деятельность на кафедре «Литейное производство» КИЦМ — старшим преподавателем, доцентом. С 1978 г. место его работы — литейная кафедра в СамГТУ, где он работал со дня ее основания и до настоящего времени. С 1991 г. и до последних дней своей жизни Владимир Иванович являлся руководителем кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.

Вклад В.И. Никитина в литейную науку и подготовку кадров невозможно переоценить. Он создал свою научную школу — «Теория и практика структурной наследственности в литых сплавах», основные положения которой ежедневно используются в научной и производственной



деятельности Центра литейных технологий, а также в трудах и исследованиях не только российских металлургов и литейщиков, но и зарубежных ученых и практиков.

Им разработаны 25 учебно-методических трудов и подготовлены курсы лекций по многим дисциплинам, в том числе таким, как «Наследственность в литых сплавах» и «Технологии генной инженерии в сплавах». Он является автором более 550 печатных работ, в том числе 3 монографий,

22 изобретений и патентов, 30 международных публикаций на английском и китайском языках.

За научные достижения Владимир Иванович получал Президентскую стипендию для выдающихся ученых России (1994—1996 гг.). Под его руководством защищены девять кандидатских диссертаций и одна докторская. Им организованы и проведены многие научные семинары (1980, 1985, 1987 гг.), конференции и симпозиумы (1990, 1993, 1998, 2008, 2018 гг.) по теории и практике наследственности в сплавах.

Достижения В.И. Никитина отмечены знаком «Изобретатель СССР» (1981 г.), нагрудным знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» (2002 г.), юбилейной медалью «Почетный литейщик Российской ассоциации литейщиков» (2012 г.), юбилейной медалью РАЛ «За верность профессии» (2015 г.), нагрудным знаком «Заслуженный работник профессионального образования Самарской области» (2017 г.). За заслуги в области научной работы и подготовки специалистов для литейно-металлургической промышленности Владимир Иванович награжден многочисленными почетными грамотами

губернатора Самарской области и Минобрнауки РФ.

Помимо руководства кафедрой В.И. Никитин являлся директором уникального Центра литейных технологий. За период с 2016 по 2021 гг. в этом Центре создан ряд новых лабораторий: реверс-инжиниринга и аддитивных технологий, электрофизических технологий, реставрационного и художественного литья.

Владимир Иванович выполнял и большую общественную работу: являлся председателем Комитета цветного литья Российской ассоциа-

ции литейщиков (РАЛ), членом редакционно-издательского совета журнала «Литейщик России», председателем правления Самарского отделения РАЛ, членом трех специализированных советов по защите диссертаций (СамГТУ, СФУ), зам. руководителя Самарского отделения РИА, членом ученого совета СамГТУ, членом экспертов ФГБНУ РИНКЦЭ.

Светлая память о Владимире Ивановиче Никитине — ученом, педагоге и человеке с активной жизненной позицией — навсегда останется в сердцах его друзей, коллег и близких!



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

Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС». 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: 119049, 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>

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через редакцию и агентство «Урал-Пресс» (www.ural-press.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

Учредителем журнала является НИТУ «МИСИС».

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.

Адрес: 119049, 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.cvmet.misis.ru/jour>

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через редакцию и агентство «Урал-Пресс» (www.ural-press.ru)