

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
**ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ**

2022 Том 28 № 6

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

2022 Vol. 28 № 6



Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 6



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. ПМ и ФП»

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.cvmets.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)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 28, № 6 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: Соснина О.В.

Выпускающий редактор: Кудинова А.А.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://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

Подписано в печать 5.12.2022 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

Агеев Е.В. — докт. техн. наук, Юго-Западный государственный университет, Курск

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

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

Богатырева Е.В. — докт. техн. наук, 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, Ижевск

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

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

Прусов Е.С. — канд. техн. наук, доцент, ВлГУ, Владимир

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, Черногоровка, Московская обл.

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

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

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

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

Louzuine 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, № 6

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: Sosnina O.V.

Executive editor: Kudina A.A.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Online version: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission

Format 60x88 1/8. Quires 10

Signed print 5.12.2022

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

Ageev E.V. — Prof., Dr. Sci., SouthWest State University, Kursk, Russia

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

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

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

Denisov V.M. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

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

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

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

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

Prusov E.S. — Cand. Sci., Vladimir State University, Vladimir, 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 (MITHT), Moscow, Russia

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

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

Yücel Onuralp — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

Zaikov Yu.P. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

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

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

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



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2022

Содержание

Металлургия цветных металлов

- 4 Демидов А.И., Калмыков А.В., Матвеев И.А., Шевчук В.К.**
Пирометаллургическая переработка дезактивированных никелевых катализаторов на Al_2O_3 -носителе
- 12 Ключников А.М., Мальцев Г.И.**
Оптимизация процесса конвертирования штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд на основе термодинамического моделирования
- 22 Колесников А.В., Агеенко Е.И.**
Сравнительные исследования разряда ионов гидроксония на цинковых, медных и алюминиевых катодах

Литейное производство

- 32 Прусов Е.С., Кечин В.А., Деев В.Б., Шуркин П.К.**
Термодинамика влияния легирования на фазообразование при кристаллизации алюмоматричных композитов с экзогенным армированием

Обработка металлов давлением

- 42 Демьяненко Е.Г., Попов И.П., Никонов Д.А.**
Исследование предельных параметров процесса глубокой вытяжки листовых заготовок из жаропрочных медных сплавов

Металловедение и термическая обработка

- 49 Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Поляков А.В., Рааб А.Г., Гундерова С.Д., Лебедев Ю.А., Ana Paula Rosifini Alves Claro**
Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства нового β -Ti-сплава Ti-10Mo-8Nb-6Zr
- 58 Рогачев С.О., Наумова Е.А., Комиссаров А.А., Васина М.А., Павлов М.Д., Токарь А.А.**
Влияние лазерной модификации поверхности на структуру и механические свойства эвтектических алюминиевых сплавов Al-8%Ca, Al-10%La, Al-10%Ce и Al-6%Ni
- 71 Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В.**
Влияние нагрева в различных средах твердых сплавов групп ВК и ТК на качество поверхности

Contents

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Demidov A.I., Kalmykov A.V., Matveev I.A., Shevchuk V.K.**
Pyrometallurgical processing of deactivated nickel catalysts on Al_2O_3 carrier
- 12 Klyushnikov A.M., Maltsev G.I.**
Optimization of converting process for matte of oxidized nickel ores and sulfide copper ores joint smelting based on thermodynamic simulation
- 22 Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.**
Comparative studies of the discharge of hydronium ions on zinc, copper and aluminum cathodes

Foundry

- 32 Prusov E.S., Kechin V.A., Deev V.B., Shurkin P.K.**
Thermodynamics of the effect of alloying on phase formation during crystallization of aluminum matrix composites with exogenous reinforcement

Pressure Treatment of Metals

- 42 Demyanenko E.G., Popov I.P., Nikonov D.A.**
Study of the limiting parameters of deep drawing of sheet blanks made of heat-resistant copper alloys

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 49 Gunderov D.V., Churakova A.A., Polyakov A.V., Raab A.G., Gunderova S.D., Lebedev Yu.A., Ana Paula Rosifini Alves Claro**
Effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of new Ti-10Mo-8Nb-6Zr β -Ti alloy
- 58 Rogachev S.O., Naumova E.A., Komissarov A.A., Vasina M.A., Pavlov M.D., Tokar' A.A.**
Effect of laser surface modification on the structure and mechanical properties of Al-8%Ca, Al-10%La, Al-10%Ce, and Al-6%Ni eutectic aluminum alloys
- 71 Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Svidenko E.V.**
Effect of heating VK and TK group hard alloys in various media on surface quality

Пирометаллургическая переработка деактивированных никелевых катализаторов на Al_2O_3 -носителе

© 2022 г. А.И. Демидов, А. В. Калмыков, И.А. Матвеев, В.К. Шевчук

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

Статья поступила в редакцию 18.03.22 г., доработана 12.09.22 г., подписана в печать 15.09.22 г.

Аннотация: Рассмотрено использование деактивированных никельсодержащих катализаторов на основе Al_2O_3 в качестве значимого сырьевого ресурса одного из важнейших металлов – никеля. Отмечены особенности такого источника вторичного никеля, определяющие приемлемые способы переработки подобного сырья. Проведено исследование влияния флюсующих добавок на свойства расплава, содержащего предварительно подготовленные катализаторы, при условии ограничений на их перечень (известь, плавиковый шпат) с целью реализации пирометаллургического способа извлечения металла, отличающегося относительно небольшим количеством самих добавок. При использовании индукционного нагрева в сочетании с графитовым тиглем добавление близкого по массе общего количества плавикового шпата и мрамора обеспечивало получение расплава при температуре, незначительно превышающей температуру плавления никеля. При этом уровень потерь металла составлял около 2 %, что указывает на применимость данного способа в лабораторных условиях для выполнения корректного входного анализа. Предложено использовать пирометаллургический метод в промышленном масштабе с применением нагрева закрытой дугой. Для подтверждения этого вывода были проведены эксперименты с представительным (более 100 кг) количеством катализатора с помощью специально изготовленной дуговой печи. В качестве восстановителя была выбрана графитовая крошка. Необходимость электрического согласования нагрузки с источником питания привела к некоторой корректировке отношения флюсующих добавок в сторону уменьшения содержания оксида кальция. В результате серии опытов был получен никель с примесью до 5 % железа, аналогичный по составу металлу, образующемуся в графитовом тигле. Наличие железа вызвано принципиальной особенностью пирометаллургической технологии восстанавливать нестойкие соединения. Поэтому было предложено использовать такой металл для производства ферроникеля. Применение дефицитного плавикового шпата оправдывается тем, что полученный шлак может быть востребован в производстве флюсов для процесса электрошлакового переплава.

Ключевые слова: катализатор, известь, плавиковый шпат, шлак, дуговая печь, ферроникель.

Демидов А.И. – докт. хим. наук, профессор Высшей школы физики и технологий материалов (ВШФТМ), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ) (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). E-mail: demidov1902@gmail.com.

Калмыков А.В. – вед. инженер ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: alexkalmyk@mail.ru.

Матвеев И.А. – канд. техн. наук, доцент ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: matvia@mail.ru.

Шевчук В.К. – канд. техн. наук, ст. преподаватель ВШФТМ, СПбПУ. E-mail: vk05@bk.ru.

Для цитирования: Демидов А.И., Калмыков А.В., Матвеев И.А., Шевчук В.К. Пирометаллургическая переработка деактивированных никелевых катализаторов на Al_2O_3 -носителе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 6. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-4-11.

Pyrometallurgical processing of deactivated nickel catalysts on Al_2O_3 carrier

A.I. Demidov, A.V. Kalmykov, I.A. Matveev, V.K. Shevchuk

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

Received 18.03.2022, revised 12.09.2022, accepted for publication 15.09.2022

Abstract: The paper considers the use of deactivated nickel-containing catalysts based on Al_2O_3 as a significant raw material resource of one of the most important metals. The research highlights the features of this secondary nickel source that determine the acceptable methods of processing such raw materials. The effect of fluxing additives on the properties of the melt containing catalysts prepared beforehand has

been studied subject to limitations as to their list (lime, fluorspar) in order to implement a pyrometallurgical method of metal extraction featuring by a relatively small amount of additives themselves. Due to induction heating used in combination with a graphite crucible, adding the total amount of fluorspar and marble additives close in mass made it possible to obtain the melt at a temperature slightly higher than the nickel melting temperature. In this case, the level of metal losses was about 2 %, which indicates the applicability of this method in laboratory conditions to ensure correct incoming analysis. It was proposed to use the pyrometallurgical method on an industrial scale using closed arc heating. To confirm this conclusion, experiments were conducted with a representative (more than 100 kg) amount of catalyst using a tailored arc furnace. Graphite chips were used as a reducing agent. The necessity of electrical matching of the load with the power source resulted in some adjustment of the fluxing additive ratio towards a reduction of calcium oxide content. As a result of a series of experiments, nickel with an up to 5 % iron admixture, similar in composition to the metal formed in the graphite crucible, was obtained. The presence of iron was caused by the fundamentally distinctive capability of the pyrometallurgical technology to reduce unstable compounds. Therefore it was suggested to use this metal for ferronickel production. The use of scarce fluorspar is justified by the fact that the resulting slag can be in demand in the production of fluxes for the electroslag remelting process.

Keywords: catalyst, lime, fluorspar, slag, arc furnace, ferronickel.

Demidov A.I. — Dr. Sci. (Chem.), professor of the Higher School of Physics and Technology of Materials (HSPTM), Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU) (195251, Russia, St.-Petersburg, Politekhnikeskaya str., 29). E-mail: demidov1902@gmail.com.

Kalmykov A.V. — lead engineer of HSPTM, SPbPU. E-mail: alexkalmyk@mail.ru.

Matveev I.A. — Cand. Sci. (Eng.), associate professor of HSPTM, SPbPU. E-mail: matvia@mail.ru.

Shevchuk V.K. — Cand. Sci. (Eng.), senior lecturer of HSPTM, SPbPU. E-mail: vk05@bk.ru.

For citation: Demidov A.I., Kalmykov A.V., Matveev I.A., Shevchuk V.K. Pyrometallurgical processing of deactivated nickel catalysts on Al_2O_3 carrier. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-4-11.

Введение

Катализаторы, содержащие никель, на Al_2O_3 -носителе применяются для паровой конверсии газообразных углеводородов с целью получения водорода, технологических газов и гидроочистки нефтепродуктов. Содержание никеля (в пересчете на оксид) в исходном (не эксплуатируемом) катализаторе находится в пределах 6–12 %. Катализаторы, используемые при производстве аммиака, могут содержать более 30 % NiO [1, 2].

В процессе работы катализатор теряет активность (деактивируется). Поверхность его гранул блокируется плотной коркой коксовых отложений, нередко происходит спекание гранул. Наличие серы в продуктах-реагентах является основной причиной снижения активности катализаторов (сератипичный каталитический яд). Кроме того, отработанные катализаторы гидропроцессов нефтепереработки содержат значительные количества соединений железа, причиной чего служит коррозия оборудования [3–5].

В некоторых случаях за счет высокотемпературной обработки катализатор удается активировать. Такая операция обычно однократная, кроме того, она требует специального оборудования, и в большинстве случаев отработанный катализатор просто заменяют на новый.

Цель данной работы состояла в совершенствовании известного пирометаллургического метода

выделения содержащегося в катализаторах металла за счет организации практически безотходного процесса, предполагающего использование побочного продукта — шлака.

Особенности использования дезактивированных катализаторов как источника вторичных цветных металлов

Отработанные катализаторы на Al_2O_3 -носителе «накапливаются» вблизи нефтехимических производств, и чаще всего условия для их переработки на местах использования отсутствуют. Организованный сбор таких отходов не происходит в определенной степени вследствие отсутствия надежного контроля качества. Возникает проблема ритмичности поставок, препятствующая разработке и эксплуатации эффективных специализированных производств по выделению вторичных цветных металлов. В силу волатильности цен на металлы такое сырье иногда выступает в роли предмета спекуляции.

Катализаторы, содержащие никель, являются богатым, широко распространенным вторичным сырьем. Тем не менее задача разработки способа утилизации такого сорта отходов, удовлетворяющего современным технико-экономическим и

экологическим требованиям, до сих пор не решена. В настоящее время под понятием оптимизации технологии переработки отходов принято понимать набор действий, обеспечивающих комплексное использование сырья при условии минимума экологической нагрузки на окружающую среду.

Переработка дезактивированных катализаторов включает ряд подготовительных операций, направленных на очистку сырья от серы и углерода [6]. Операции прокаливания или высокотемпературного окислительного обжига используют в зависимости от дальнейших процедур. Избежать переход активного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в труднорастворимое α -состояние позволяет относительно низкая (около 500 °С) температура прокаливания, что обеспечивает возможность разрушения основы и последующее химическое растворение металла в кислотных средах, как основу гидromеталлургических технологий переработки дезактивированных катализаторов на основе Al_2O_3 [7, 8]. Выщелачивание катализатора, подвергнутого обжигу при $t = 900\div 950$ °С, аммиачно-карбонатным способом предусматривает дополнительные стадии, направленные на выделение оксида алюминия [9, 10]. Химические методы отличают необходимость мокрого измельчения прокаленного материала, а также низкая степень использования реактивов и невысокая производительность. Все эти способы требуют значительных затрат на водоочистку.

Пирометаллургические технологии лишены многих указанных выше недостатков и в ряде случаев оказываются предпочтительнее. Их принципиальное отличие от гидromеталлургических способов состоит в том, что в результате плавки выделяются все восстанавливаемые металлы. Такие методы основаны на получении в восстановительной среде расплава шихты, состоящей из подготовленного сырья (катализатора) и флюсующих добавок. В ходе перемешивания и выдержки жидкого расплава происходят укрупнение и осаждение частиц металла. Процесс ликвационного разделения шлака и металла протекает при температуре, несколько превышающей температуру плавления металла. При этом шлак должен быть достаточно жидким (температура плавления шлака должна быть несколько ниже, а температура кипения — выше температуры процесса) [11, 12]. В результате образуется система из двух компонентов — шлака и

металла, вопрос использования которых и является определяющим при выборе пирометаллургической технологии.

Требования к шлаковой составляющей расплава как основы пирометаллургического способа переработки катализаторов

Шлак не имеет точных температур перехода из твердого состояния в жидкое. Границы, определяющие различные состояния его расплава, задаются значениями вязкости: жидкотекучее при $\eta < 1$ Па·с, вязкое — при $10\div 100$ Па·с. Принято считать шлак жидким при значении вязкости $\eta < 0,02$ Па·с и густым при $\eta > 0,2$ Па·с. Шлаковый расплав должен обладать определенными значениями поверхностного и межфазного натяжения, способствующими формированию устойчивой поверхности раздела на границах фаз, обеспечивая удаление неметаллических включений и защиту металла от взаимодействия с внешней средой.

Реализация пирометаллургического способа возможна при использовании индукционного нагрева в комбинации с графитовым тиглем [13, 14]. Порцию катализатора совместно с добавками подвергают плавлению с последующей выдержкой для разделения шлаковой и металлической фаз. Избыток шлака сливают и в тигель добавляют очередную порцию шихты. Накопленный металл сливают совместно с остаточным шлаком, а их разделение производят механически. Использование косвенного нагрева в индукционной печи зачастую является неприемлемым в силу взаимодействия металла с графитом. Такое ограничение не является принципиальным при проведении входного контроля: получения представительных образцов, позволяющих корректно определить содержание металлов в исходном сырье. В подобных опытах вполне допустимо использование шлаковых систем оптимального состава, обеспечивающих практически полное выделение металла, например включающих соединения натрия [15, 16].

Шлак, образуемый в процессе переработки катализаторов, занимает большую часть объема расплава. Плотность жидкого шлака находится в пределах $2,8\text{--}2,9$ г/см³, плотность жидкого металла значительно выше (для никеля при $t = 1500$ °С она составляет $7,5$ г/см³). Оценка шлака для широко используемого катализатора конверсии метана водяным паром ДКР-1 показывает, что 12 %-ное

содержание NiO соответствует по массе 9,5 % металла и 88 % носителя (Al_2O_3).

Даже без учета флюсовых добавок отношение объемов шлака и металла в расплаве составит $(88/9,5) \cdot (7,5/2,85) = 24,4$, а с их учетом оно увеличивается примерно вдвое. Получаемый в процессе переработки расплав, как и в случае рудной плавки в цветной металлургии, отличается превышением по массе шлаковой фазы над металлической. При реализации способа в промышленных масштабах предпочтительнее использование нагрева закрытой дугой аналогично применяемому в рудно-термических печах. Конкретный выбор металлургического агрегата в значительной степени определяется требуемой производительностью и содержанием металла в сырье. При использовании нагрева шлака дугой необходимо учитывать влияние состава и количества флюсовых добавок на его электропроводность.

Экономически целесообразно применение природного минерального сырья (плавикового шпата, известняка). При этом принципиальных изменений в процессе переработки не появляется.

Описание экспериментов

В качестве объекта переработки использовались дезактивированные никельсодержащие катализаторы на Al_2O_3 цилиндрической формы диаметром 1,3 см и высотой 1,7 см. Вдоль оси цилиндра расположены 4 сквозных цилиндрических отверстия диаметром 3,3 мм каждое. Цвет изделия — светло-коричневый. Оценочное содержание никеля составляло 9,9 % (по оксиду — 12,5 %). Катализаторы предварительно подвергались окислительному обжигу при $t = 950^\circ\text{C}$ [17].

На предварительном этапе были проведены опыты с целью получения шлакового расплава, обладающего вязкостью примерно $0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $t = 1500^\circ\text{C}$ и условии относительно небольшой доли используемых добавок к оксиду алюминия. Стандартным методом получения легкоплавкой системы является добавление к оксиду алюминия значительного количества плавикового шпата. Содержание CaF_2 на уровне 80—65 % в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ позволяет обеспечить значение температуры плавления в диапазоне 1360—1470 °C. Шлаки такого состава нашли применение в процессе электрошлакового переплава (ЭШП), и их свойства достаточно подробно изучены [18, 19].

В нашем случае малое относительное содержание оксида алюминия и низкая эффективность связывания серы являются существенным недостатком, не позволяющим использовать данный состав. Для улучшения рафинирующих свойств в двойную систему дополнительно вводится известь. Это позволяет снизить температуру перехода из вязкого состояния в жидкотекучее.

Как указывалось ранее, относительное содержание оксида алюминия в шлаках ЭШП невелико, что потребовало выполнить подбор флюсовых добавок опытным путем. За основу был взят состав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ в соотношении 70:30, к которому порционно добавлялся оксид кальция. Использовались химически чистые реактивы. Нагрев проводился в графитовом тигле лабораторной индукционной печи мощностью 10 кВт. Выбор близкого к оптимальному соотношения компонентов производился сравнением вязкости полученных шлаковых расплавов в диапазоне $t = 1400\div 1550^\circ\text{C}$ с вязкостью контрольных образцов. Последние приготавливались на основе хорошо изученного флюса АНФ-6 состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2$ (70:30) при добавлении CaO в количестве 5, 10 и 15 % от массы флюса. Было установлено, что свойства системы, удовлетворяющие нашим требованиям ($t_{\text{пл}} = 1460\div 1500^\circ\text{C}$, $\eta \sim 0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$), реализуются при следующем соотношении компонентов, мас. %: Al_2O_3 — 53÷56, CaF_2 — 25÷27, CaO — 19÷20.

Таким образом, предпочтение было отдано трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—CaO}$, что давало возможность использования побочного продукта (шлака) в качестве ценного сырья для производства флюсов ЭШП. Химические составы марочных флюсов приведены в таблице. В промышленности используются и композиции более сложного состава, включающего выбранные компоненты [20].

Пилотные эксперименты осуществляли с использованием индукционной печи ИСТ-006. В индуктор устанавливали тигель с внутренним диаметром 16 см и глубиной 30 см, выточенный из графитизированного электрода промышленной

Составы (мас. %) флюсов ЭШП

Contents (wt. %) of electroslag remelting fluxes

Марка	CaF_2	CaO	Al_2O_3
АНФ-8	60	20	20
АН-29	0—20	40—45	40—55

дуговой печи. Мощность печи при плавлении устанавливали на уровне 40 кВт, а при выдержке расплава — 15÷25 кВт. В качестве добавки СаО использовали мраморный щебень Еленинского месторождения фракцией 3—5 мм. Примеси к кальциту не превышали 3 %, содержание активного компонента принималось равным теоретическому (56 %). Источником фторида служил флюорит кусковой сортированный марки ФК95А (содержание CaF_2 — 95 %), дробленый и просеянный до фракции 3—10 мм. Содержание основной примеси (SiO_2), по результатам анализа, не превышало 1 %. При приготовлении шихты на одну массовую часть обожженного катализатора добавляли 0,5 части флюорита и 0,55 части мрамора. В предположении, что в катализаторе содержится 10 % металла и 90 % основы, а флюорит состоит целиком из фторида, то шихта должна содержать, мас. %: Al_2O_3 — 50, CaF_2 — 27,5, СаО — 17, металл — 5,5. Соответствующее этому соотношению компонентов, мас. %: $53\text{Al}_2\text{O}_3$ — 29CaF_2 — 18СаО , незначительно отличается от полученного в опытах по определению состава шлака, близкого к оптимальному.

На первом этапе в задачу экспериментов входило определение длительности выдержки расплава, обеспечивающей практически полное выделение металла. Была проведена серия опытов с использованием графитового тигля меньшего диаметра. Значение глубины расплава составляло около 20 см, состав шихты не изменялся. Пробы шлака отбирались «намораживанием» на массивный стальной стержень после выдержки расплава в течение последовательных фиксированных временных интервалов для последующего анализа на содержание никеля. Критерием выбора рекомендуемой длительности выдержки считалось заметное снижение скорости изменения остаточного содержания металла в шлаке. Расчетные потери резко падали до уровня менее 5 % с увеличением времени выдержки до $\tau = 10$ мин и изменялись незначительно при $\tau = 15$ мин. Из соображений увеличения ресурса тигля была выбрана 10-минутная длительность выдержки.

По результатам проведенных опытов можно сделать вывод об эффективности процессов восстановления и укрупнения металла в достаточно большом объеме жидкого шлака в отличие от работы [21], в которой никельсодержащий катализатор совместно с выполняющей роль коллектора чугуной стружкой вводят на поверхность шлака в процессе выплавки никельсодержащего

чугуна. В этом случае возрастает роль диффузионных процессов переноса и повышается риск окисления никеля. При «прямом» введении никеля из катализаторов в расплав его потери превышают 20 %.

На следующем этапе исследования была проведена балансовая плавка с использованием той же индукционной печи для уточнения содержаний никеля и железа в партии дезактивированного катализатора. Для этого были подготовлены четыре порции предварительно перемешанного материала следующего состава: 4 кг катализатора, 2 кг флюорита и 2,2 кг мрамора.

Ход плавки предусматривал загрузку первой порции шихты, ее частичное расплавление, затем загрузку второй порции. Полное расплавление шихты, содержащей 8 кг катализатора, занимало около 1 ч. Мощность индукционного нагрева составляла 40 кВт. После 10 мин выдержки при понижении мощности вдвое шлак в количестве примерно половины от объема расплава сливали. Следующую порцию шихты загружали в тигель, мощность повышали и продолжали процессы нагрева, плавления и выдержки, занимающие 50 мин. Шлак сливали и загружали последнюю порцию, продолжая процесс переработки. Через 50 мин шлак был слит (аккуратно, не допуская выхода металла). Остаток в тигле подогревали и совместно со шлаком выпускали в нагретый графитсодержащий тигель, выполняющий роль изложницы. Общее время процесса составляло 2 ч 50 мин.

После охлаждения и очистки от шлака был получен слиток металла массой 1550 г. Еще 95 г металла были изъяты со стенок тигля вместе с остатком шлака. Таким образом, общая масса металла составляла 1645 г, или 10,3 % от массы катализатора, что в расчете на оксид никеля соответствует 13,1 %. По результатам анализа содержание никеля в полученном металле составило 95 %, основная примесь — железо (3,9 %). Расчетное содержание оксида никеля в катализаторе — 12,4 %, что с высокой точностью соответствует его заявленной величине (12,5 %). Содержание металла в объеме шлака было выявлено на уровне до 2 %. Однако отмечены технологические потери в виде заметных округлых включений металла в последней порции шлака. Причиной этого, скорее всего, служил недостаточный нагрев изложницы.

С целью получения результатов, позволяющих рекомендовать пирометаллургическую техноло-

гию в промышленном масштабе, была спроектирована и изготовлена гарнисажная дуговая печь, показанная на фотографии. Ее корпус представляет собой стальную трубу диаметром 377 мм с толщиной стенки 7,5 мм. Общая глубина печи составляет 420 мм, рабочая — 280 мм, полезный объем — около 28 л. Внешняя поверхность корпуса охлаждается водой посредством припаянных медных трубок. Для слива расплава предусмотрен поворот печи. Нижний электрод диаметром 250 мм и высотой 100 мм выполнен из графита и изолирован от корпуса. Его хвостовик диаметром 150 мм служит токоподводом; верхний электрод — графитовый, диаметром 100 мм. Подключение электродов печи к источнику — сварочному трансформатору ТДФЖ-1002, осуществляется с использованием водоохлаждаемых контактов. Рабочее перемещение электрода обеспечивается с помощью электропривода.

Печь, оборудованная приборами контроля электрических параметров и температуры, запускается касанием электродов, после чего в область горения дуги насыпался стартовый флюс (мы использовали АНФ-6). Затем электрод приподнимался, и начиналась загрузка печи шихтой, состоящей из предварительно перемешанных порций катализатора, флюсующих добавок и восстановителя. После заполнения объема печи жидким шлаковым расплавом и последующим его сливом на боковых стенках и на периферии дна оставался слой затвердевшего шлака — так называемый гарнисаж. При последующих циклах плавление — слив при загрузке печи «рабочей шихтой» эта мас-



Дуговая гарнисажная печь
Vacuum arc skull furnace

са несколько снижалась за счет образующегося металла и оставшегося в печи шлакового расплава (полностью слив производился по окончании плавки). Устройство управления позволяло обеспечить вкладываемую мощность в диапазоне 40—50 кВт в режиме омического нагрева.

Эксперименты проводили с шихтой состава, мас. %: катализатор — 48, ФК95А — 37, мраморная крошка — 15. Для восстановления оксидов в нее добавляли графит в количестве 5 % от массы катализатора. Средняя мощность составляла 40 кВт. Длительность процесса переработки 30 кг катализатора, включая выдержку перед сливом шлака (15 мин), составляла 4 ч. Удельный расход электроэнергии в расчете на 1 кг катализатора: $Q = (40 \cdot 4) / 30 = 5,33$ кВт·ч/кг превышал значение $Q = 4,8$ кВт·ч/кг, полученное для индукционной печи. Наблюдался значительный выброс материала и его осаждение в виде «воротника» в верхней части печного пространства. Количество одновременно расплавляемого катализатора не превышало 10 кг.

Энергозатраты и вынос материала при плавлении удалось снизить за счет замены мрамора на известь фракцией до 1 см. В экспериментах использовали измельченную твердообожженную известь, полученную в результате обжига известняка фракцией 60—80 мм в течение 30 ч. По результатам анализа известняк имел следующий состав, мас. %: CaO — 54, MgO — 2, SiO₂ — 1, S — 0,1, Fe₂O₃ — 1,2.

Проведенные эксперименты по оптимизации электрического режима позволили сделать вывод, что массовое отношение CaO/CaF₂ может находиться в пределах от 0,1 до 0,4. При использовании шихты состава, мас. %: катализатор — 51, ФК95А — 41, известь — 8, с добавкой графита в количестве 5 % от массы катализатора объем одновременно расплавляемого катализатора вырос до 30 кг. Примерно столько же составляла масса гарнисажа. Оценка массового соотношения оксида и фторида кальция указывала на его значение в пределах 0,15—0,25. Удельный расход электроэнергии в расчете на 1 кг катализатора снизился до $Q \sim 2,8$ кВт·ч/кг. Примерная производительность печи по катализатору составила около 12 кг/ч при 15-минутной выдержке расплава. Катализатор массой 120 кг был переработан в 3 этапа.

Расчетный уровень потерь металла, определяемый по результатам усредненного анализа массы шлака, составлял менее 2 %. Количество извлеченного из печи металла, а также полученного отдель-

ной переработкой оставшегося в печи гарнисажного шлака в индукционной печи превысило 13 кг. Содержание в нем серы не превышало долей процента. Содержание железа в исследуемых образцах примерно соответствовало ранее полученным значениям, находясь в пределах 2—5 %. Извлекаемый в процессе работы печи шлак был прочным и светлым, что указывает на низкий уровень содержания в нем углерода.

Заключение

В представленной технологии переработки деактивированных никельсодержащих катализаторов на основе Al_2O_3 металлическим продуктом является высокопроцентный сплав никеля с железом, вполне пригодный для дальнейшего применения, в частности для производства ферроникеля. Химический состав сплавов ферроникеля, согласно ТУ 48-3-59-79, допускает содержание углерода не более 0,1 % при содержании никеля (в зависимости от марки) в пределах 3,5—25,0 мас.%. Концентрация серы по отношению к никелю может находиться в диапазоне 0,4—2,9 %. Такие значения примесей в металле обеспечиваются в результате проведенного процесса переработки.

Использование шлака системы Al_2O_3 — CaF_2 — CaO , образуемого в результате переработки катализаторов, является существенной составляющей повышения рентабельности предложенного способа. Такой шлак возможно рассматривать в качестве добавки к шихте, используемой для получения марочных флюсов, в частности для процесса ЭШП, отличающихся высокой стоимостью [22], при условии тщательной подготовки исходного сырья

Основой металлургического агрегата может быть трехфазная печь, обеспечивающая высокую стойкость при работе с жидкими окисно-фторидными расплавами за счет охлаждаемой графитсодержащей футеровки, например подобная рудно-восстановительным печам, используемым в производстве ферроникеля из окисленных руд. Не исключено, что такая печь будет работать в режиме омического нагрева, отличающемся меньшей экологической нагрузкой на окружающую среду в сравнении с режимом, использующим «закрытую дугу».

Применение печей с подовым электродом может быть оправданно при небольших объемах расплава. Для подготовки представительных образ-

цов металла, содержащегося в отдельных партиях никельсодержащего катализатора, удобно использовать индукционную печь с графитовым тиглем.

Авторы выражают признательность старейшему ученому-политехнику В.П. Карасеву и ушедшему от нас в 2016 г. С.Г. Бодрову за активное участие в данной работе.

Acknowledgments: *The authors thank V.P. Karasev, the senior engineering scientist, and S.G. Bodrov, who passed away in 2016, for active participation in this research.*

Литература/References

1. *Голосман Е.З., Ефремов В.Н.* Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода. *Катализ в промышленности*. 2012. No. 5. С. 36—55.
Golosman E.Z., Efremov V.N. Industrial catalysts for the carbon oxides hydrogenation. *Kataliz v promyshlennosti*. 2012. No. 5. P. 36—55 (In Russ.).
2. *Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М.* Никель. Развитие никелевой промышленности в СССР. Подготовка руд и концентратов к металлургическому переделу. Т. 1. Обогащение окисленных никелевых руд. М.: Наука и технологии, 2000.
Reznick I.D., Ermakov G.P., Shneerson Y.M. Nickel. Development of the nickel industry in the USSR. Preparation of ores and concentrates for metallurgical processing. Vol. 1. Enrichment of oxidized nickel ores. Moscow: Nauka i tekhnologii. 2000 (In Russ.).
3. *Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В.* Защита от коррозии оборудования НПЗ. СПб.: Химиздат, 2005.
Burlov V.V., Alcybeeva A.I., Parpuc I.V. Corrosion protection of equipment NPZ. Sankt-Peterburg: Khimizdat, 2005 (In Russ.).
4. *Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В., Гречко А.В., Мазурчук Э.Н.* Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1991.
Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V., Grechko A.V., Mazurchuk E.N. Autogenic processes in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1991 (In Russ.).
5. *Цымбулов Л.Б., Князев М.В., Цемехман Л.Ш., Кудабаяев Е.А., Головлев Ю.И.* Анализ различных вариантов технологической схемы переработки окисленных никелевых руд на ферроникель с применением двухзонной печи Ванюкова. *Цветные металлы*. 2010. No. 10. С. 15—21.
Tsybulov L.B., Knyazev M.V., Tsemekhman L.Sh., Kudabaev E.A., Golovlev Yu.I. The analysis of various variants of the technological scheme of processing of oxidized nickel ores on ferronickel with application of dual chamber

- vanukov furnace. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 10. P. 15–21 (In Russ.).
6. *Matinde E., Simate G.S., Ndlovu S.* Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 2018. Vol. 118. No. 8. P. 825–844.
 7. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, 2010.
Chukin G.D. The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions. Moscow: Tipografiya Paladin, 2010 (In Russ.).
 8. *Fittok J.* QNI limited cobalt refinery — process development, installation and operation. In: *Proc. 36-th Conference of metallurgists of CIM (Nickel-Cobalt 97)*. Vol. 1. Hydrometallurgy and refining of nickel and cobalt. Québec City, Canada, 1997. P. 329–338.
 9. *Букин В.И., Игумнов М.С., Сафонов В.В., Сафонов Вл.В.* Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: Издательский дом «Деловая столица», 2002.
Bukin V.I., Igumnov M.S., Safonov V.V., Safonov V.I.V. Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, precious and non-ferrous metals. Moscow: Izdatel'skii dom «Delovaya stolitsa», 2002 (In Russ.).
 10. *Hidayat T., Rhamdhani M.A., Jak E., Hayes P.C.* Mechanisms and kinetics of nickel oxide reduction in hydrogen and implications for industrial practice. *Met. Soc. Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt*. 2009. P. 591–600.
 11. *Вольский А.Н., Сергеевская Е.М.* Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1978.
Volsky A.N., Sergievskaya E.M. Theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
 12. *Goodall G.* Nickel recovery from reject laterite. Montreal. Canada: Department of Metals and Materials Engineering McGill University, 2007.
 13. *Калмыков А.В., Карасев В.П.* Способ разделения многокомпонентного материала, содержащего металлические компоненты: Пат. 2201978 (РФ). 2003.
Kalmykov A.V., Karasev V.P. Method of separation of multicomponent material containing metal components. Pat. 2201978 (RF). 2003 (In Russ.).
 14. *Plascencia G., Utigard T., Vahed A.* Effect of morphology on the reducibility of commercial nickel oxides. *Met. Soc. Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt*. 2009. P. 533–542.
 15. *Pakhomov R.A., Starykh R.V.* Preliminary reduction of oxidized nickel ores. *Russ. Metall. (Metally)*. 2014. No. 11. P. 853–860.
 16. *Pakhomov R.A., Starykh R.V.* Melting of oxidized nickel ores in a barbotage unit: I. Thermodynamic analysis of melting. *Russ. Metall. (Metally)*. 2015. No. 9. P. 675–684.
 17. *Zevgolis E.N., Zografidis C.* Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2009. P. 133–139.
 18. *Mills C., Keene B.J.* Physicochemical properties of molten CaF_2 — based slags. *Inter. Met. Rev.* 1981. Vol. 26. No. 1. P. 21–69.
 19. *King M.G.* Nickel laterite technology — finally a new dawn? *JOM*. 2005. Vol. 57. P. 35–39.
 20. *Lis T., Nowacki K., Elichowska M., Kania H.* Innovation in metallurgical waste management. *Metalurgiya*. 2015. Vol. 54. No. 1. P. 283–285.
 21. *Проворова И.Б., Комаров О.С., Барановский К.Э., Волосатилов В.И.* Технологии легирования чугунов через шлаковую фазу с использованием отработанных никель- и медьсодержащих катализаторов. *Литье и металлургия*. 2015. No. 2. С. 58–63.
Provorova I.B., Komarov O.S., Baranovskii K.E., Volosatnikov V.I. Technologies of doping of cast iron through the slag phase with using of the spent nickel- and copper-containing catalysts. *Litiyo i metallurgiya*. 2015. No. 2. P. 58–63 (In Russ.).
 22. ГОСТ 30756-2001. Флюсы для электрошлаковых технологий: Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.
GOST 30756-2001. Fluxes for electroslag technologies: General technical conditions. Moscow: Izdatelstvo Standartov, 2001 (In Russ.).

Оптимизация процесса конвертирования штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд на основе термодинамического моделирования

© 2022 г. А.М. Ключников, Г.И. Мальцев

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 03.03.22 г., доработана 08.04.22 г., подписана в печать 06.05.22 г.

Аннотация: В работе представлены результаты термодинамического моделирования конвертирования медно-никелевого штейна (11,3 мас.% Ni + Cu + Co; 61,5 мас.% Fe; 25,9 мас.% S) совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд. Расчеты проводились в приближении идеальных молекулярных растворов с использованием программного комплекса HSC Chemistry («Outotec Research Oy», Финляндия). Показана возможность выделения фэйнштейна, конвертерного шлака и газовой фазы. Оценки условных констант равновесия обменных реакций между фэйнштейном и шлаком ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004 \pm 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056 \pm 0,099$) близки к идеальным значениям. С применением методики математического планирования эксперимента проведена статистическая обработка данных. В качестве изучаемых факторов были выбраны температура конвертирования ($t = 1100 \div 1300$ °C) и индекс полноты окисления железа и серы ($q = 0,9 \div 1,0$), определяющий расход воздуха и флюса (SiO_2). Полученные математические модели процесса использованы для его оптимизации. Показано, что наилучшие показатели конвертирования могут быть достигнуты при $t = 1150$ °C и $q = 0,950$: фэйнштейн будет содержать 70,7 мас.% Ni + Cu + Co. При выходе 8,74 % от массы шихты извлечение в фэйнштейн никеля, меди и кобальта составит 67,9, 97,9 и 9,1 мас.% соответственно. Предполагаемые расходы воздуха ($145,1 \text{ м}^3$ (при нормальных условиях) на 100 кг штейна) и SiO_2 (34,4 кг на 100 кг штейна), а также выход шлака (89,1 % от массы шихты) близки к практическим нормативным данным. Результаты исследования подтверждают возможность рентабельной переработки бедных медно-никелевых штейнов и после экспериментальной проверки могут быть использованы при разработке схем автоматизации конвертерных отделений действующих и проектируемых производств.

Ключевые слова: окисленная никелевая руда, сульфидная медная руда, штейн, конвертирование, термодинамическое моделирование, оптимизация.

Ключников А.М. — канд. техн. наук., ст. науч. сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
E-mail: amk8@mail.ru.

Мальцев Г.И. — докт. техн. наук., ст. науч. сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ИМЕТ УрО РАН.
E-mail: maltsewg@yandex.ru.

Для цитирования: Ключников А.М., Мальцев Г.И. Оптимизация процесса конвертирования штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд на основе термодинамического моделирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 12–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-12-21.

Optimization of converting process for matte of oxidized nickel ores and sulfide copper ores joint smelting based on thermodynamic simulation

A.M. Klyushnikov, G.I. Maltsev

Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS), Ekaterinburg, Russia

Received 03.03.2022, revised 08.04.2022, accepted for publication 06.05.2022

Abstract: The paper presents the results obtained in the thermodynamic modeling of converting copper-nickel matte (11.3 wt.% Ni + Cu + Co, 61.5 wt.% Fe, 25.9 wt.% S) produced by joint smelting of oxidized nickel ore and sulfide copper ore. Calculations were made in the approximation of ideal molecular solutions using the HSC Chemistry software package (Outotec Research Oy, Finland). The possibility of low-iron matte, converter slag and gas phase separation was shown. Estimated conditional equilibrium constants of exchange reactions

between low-iron matte and slag ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0.004 \pm 0.005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0.056 \pm 0.099$) are close to ideal values. Statistical data processing was carried out using the mathematical experiment planning method. The converting temperature ($t = 1100 \div 1300$ °C) and iron and sulfur oxidation completeness level ($q = 0.9 \div 1.0$) determining the air and flux (SiO_2) consumption were chosen as the factors to study. Obtained mathematical models of the process were used for its optimization. It was shown that the best converting performance can be achieved at $t = 1150$ °C and $q = 0.950$ when the low-iron matte contains 70.7 wt.% Ni + Cu + Co. At a yield of 8.74 % of the charge mass, the nickel, copper and cobalt recovery rates are 67.9, 97.9 and 9.1 %, respectively. The supposed air consumption (145.1 m^3 (under normal conditions) per 100 kg of matte) and SiO_2 (34.4 kg per 100 kg of matte) as well as slag yield (89.1 % of the charge mass) are close to working regime parameters. The results of the study confirm the possibility of cost-effective processing of poor copper-nickel matte and after experimental verification they can be used to develop automation flowcharts for converter departments at existing and designed production facilities.

Keywords: oxidized nickel ore, sulfide copper ore, matte, converting, thermodynamic modeling, optimization.

Klyushnikov A.M. — Cand. Sci. (Eng.), senior research scientist of Laboratory of non-ferrous metals pyrometallurgy, Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS) (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: amk8@mail.ru.

Maltsev G.I. — Dr. Sci. (Eng.), senior research scientist of Laboratory of non-ferrous metals pyrometallurgy, IMET UB RAS. E-mail: maltsewg@yandex.ru.

For citation: Klyushnikov A.M., Maltsev G.I. Optimization of converting process for matte of oxidized nickel ores and sulfide copper ores joint smelting based on thermodynamic simulation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 12–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-12-21.

Введение

Одной из проблем современной металлургии меди и никеля является снижение эффективности действующих производств, связанное с усложнением вещественного состава руд. Так, сульфидные (колчеданные) медные руды ряда месторождений Урала отличаются повышенным (до 0,2 мас.%) содержанием кобальта, изоморфно замещающего железо в составе пирита [1, 2]. Такие руды перерабатывают по традиционной технологии, включающей флотационное обогащение с получением селективных медных концентратов, направляемых на пиро- или гидрометаллургические переделы [3–5]. При этом до 90 % кобальта переходит в пиритные хвосты обогащения [6], рациональных путей утилизации которых до сих пор не найдено. Известные способы прямой пирометаллургической переработки медно-кобальтовых руд [7] применимы лишь для богатого сырья, геотехнологические методы [8] отличаются малой эффективностью. Наряду с этим до сих пор не решена проблема эффективной переработки окисленных никелевых руд Уральских месторождений. Известные пирометаллургические, гидрометаллургические и комбинированные технологии [9, 10] в настоящий момент не могут обеспечить достаточный уровень рентабельности извлечения из них никеля и кобальта.

Решением указанной проблемы может стать развитие технологий, основанных на принципе совместной переработки руд из месторождений различающихся геолого-промышленных типов [11–14].

Применительно к окисленным никелевым и сульфидным медным рудам это предполагает прямую плавку их смесей с получением медно-никелевого штейна и отвального шлака [15, 16]. Перспективы такого подхода определяются следующими факторами:

- варьированием пропорций компонентов шихты можно будет регулировать выходы и составы продуктов плавки, а также свести к минимуму выделение серы в газовую фазу;

- предварительный частичный окислительный обжиг (с извлечением основной части серы в богатые SO_2 -газы) сульфидной руды позволит вести плавку в сократительном режиме (в нейтральной или слабовосстановительной атмосфере), что будет способствовать концентрированию в штейне не только никеля, меди и драгоценных металлов, но и кобальта;

- окисленная руда выступит в роли флюса;

- в голове схемы будут получены медно-никелевый штейн, пригодный для переработки известными способами [10, 17], и отвальный шлак;

- присутствие в штейне меди снизит потери никеля и кобальта со шлаками [7].

Значительно сократить трудозатраты при экспериментальном опробовании новых технологий позволяет предварительное термодинамическое моделирование с использованием специализированных программных комплексов, в частности пакета прикладных программ HSC Chemistry («Outotec Research Oy», Финляндия) [18, 19]. При-

меры его применения к системам, характерным для технологии цветных металлов, описаны в работах [20–24]. В рамках разработки научных основ нового способа совместной переработки окисленных никелевых и сульфидных медных руд ранее выполнено термодинамическое моделирование фазообразования при нагреве их смесей, созданы расчетные модели, спрогнозированы показатели и обоснован режим плавки [25], а полученные результаты подтверждены лабораторными экспериментами [16]. В то же время применительно к следующему переделу — конвертированию штейна — подобные задачи не решены. Опубликованные результаты компьютерного термодинамического моделирования конвертирования селенидных [26] и сульфидных [27] медных штейнов могут быть приняты во внимание лишь отчасти.

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование конвертирования бедного по цветным металлам штейна совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд, разработка математической модели и оптимизация процесса.

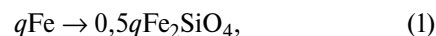
Методика исследований

С использованием модуля Equilibrium Composition программного комплекса HSC Chemistry 6.12 осуществляли расчет равновесного состава многофазных систем при заданных температуре и давлении по алгоритму минимизации суммарной энергии Гиббса [18]. Расчеты выполняли в приближении идеальных молекулярных растворов.

Конденсированную часть исходной системы формировали на основе штейна, полученного при термодинамическом моделировании плавки смеси окисленной никелевой руды, продукта частичного (с десульфуризацией ~78 %) окислительного обжига сульфидной медной руды, оксида кальция и углерода, взятых в массовом соотношении 100 : 60 : 10 : 2 соответственно [25], и кварцсодержащего флюса. Элементный состав штейна, мас. %: 61,5 Fe, 25,9 S, 6,3 Ni, 4,2 Cu, 0,8 Co, 1,2 Zn, 0,1 Pb и 0,006 As (11,3 Ni+Cu+Co). Фазовый состав штейна, мас. %: 65,5 FeS, 19,6 Fe, 5,1 Ni, 1,7 ZnS, 2,5 Cu, 1,7 Cu₂S, 1,4 NiS, 1,1 CuFeS₂, 0,6 Co, 0,5 Ni₃S₂, 0,2 CoS, 0,1 PbS, 0,01 As₂S₃ [25].

Рациональный состав флюса принят на основе состава природных кварцитов, применяемых в практике работы металлургических предприятий, мас. %: 92 SiO₂, 3 Fe₂O₃, 3 Al₂O₃, 2 CaO.

Для имитации продувки расплава воздухом в состав системы включали смесь газов, содержащую 21 об.% O₂ и 79 об.% N₂ (давление газовой фазы принимали равным 0,1 МПа). Потребное количество O₂ и SiO₂ рассчитывали по массе железа и серы в исходной системе в соответствии со схемами



где q — индекс полноты окисления железа и серы, варьируемый в диапазоне 0,9–1,0 с шагом 0,025.

Конденсированная часть исходной системы при указанных соотношениях компонентов включала (на 100 кг штейна при $t = 25^\circ\text{C}$), кг: 65,5 FeS, 19,6 Fe, 5,1 Ni, 1,7 ZnS, 2,5 Cu, 1,7 Cu₂S, 1,4 NiS, 1,1 CuFeS₂, 0,6 Co, 0,5 Ni₃S₂, 0,2 CoS, 0,1 PbS, 0,01 As₂S₃, 32,6–36,2 SiO₂, 1,1–1,2 Fe₂O₃, 1,1–1,2 Al₂O₃, 0,7–0,8 CaO. Объемы газов (при нормальных условиях) составляли, м³: 28,9–32,1 O₂, 108,6–120,7 N₂. Температуру в системе изменяли в интервале 1100–1300 °C с шагом 50 °C.

Цикл моделирования включал расчет количеств соединений, термодинамически устойчивых при заданных значениях температуры, давления и индекса полноты окисления железа и серы (q). Соединения разделили на три группы:

1) газы: N₂, SO₂, SO₃, S₂, Zn, H₂O, O₂, As₂S₃, As₂O₃, As₄S₄, PbS;

2) простые и сложные оксиды в конденсированном состоянии: Al₂O₃, Al₄Mg₂Si₅O₁₈, Al₂SiO₇, Al₂SiO₅, CaAl₂SiO₆, (CaFe)_{0,5}SiO₃, Ca₃Mg(SiO₄)₂, CaMgSiO₄, CaMgSi₂O₆, Ca₃SiO₅, CaO, Ca₂Fe₂O₅, CaAl₂Si₂O₈, CaAl₂SiO₆, SiO₂, CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄, CaSiO₃, CaFeSiO₄, Fe₂SiO₄, FeSiO₃, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, MgSiO₃, Mg₂SiO₄, As₂O₃, As₂O₅, CoO, NiO, ZnO, CuO, Cu₂O, PbO;

3) сульфиды, находящиеся в конденсированном состоянии: FeS, Ni₃S₂, NiS, CuS, Cu₂S, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, As₂S₃, As₄S₄, CaS, ZnS, PbS, CoS, FeS₂, и металлы Fe, Ni, Cu, Co.

При этом соединения из группы сульфидов и металлов относили к файнштейну, а из группы оксидов — к шлаку. Для каждой группы определяли массовые доли соединений, затем с помощью модуля Mineralogy Iteration (HSC Chemistry 6.12) составы пересчитывали на элементы. На основе полученных данных оценивали показатели процесса конвертирования. Извлечение ($\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$, %) цветных

металлов (Me — Ni, Cu, Co) в файнштейн рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{фшт}} = 100 \frac{m^{\text{фшт}} \beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}}{m^{\text{шт}} \beta_{\text{Me}}^{\text{шт}}}, \quad (3)$$

где $m^{\text{фшт}}$ и $m^{\text{шт}}$ — массы файнштейна и штейна, кг; $\beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$ и $\beta_{\text{Me}}^{\text{шт}}$ — содержания металлов в файнштейне и штейне соответственно, мас. %.

Выходы файнштейна ($\gamma^{\text{фшт}}$, %) и конвертерного шлака ($\gamma^{\text{кшл}}$, %) от массы шихты (штейна и флюса) определяли по выражению

$$\gamma^{\text{фшт(кшл)}} = 100 \frac{m^{\text{фшт(кшл)}}}{m^{\text{шт}} + m^{\text{фл}}}, \quad (4)$$

где $m^{\text{кшл}}$ и $m^{\text{фл}}$ — массы конвертерного шлака и флюса соответственно, кг.

Степень металлизации файнштейна (α , %) находили как отношение суммы содержаний в нем металлов в элементном виде ($\beta_{\text{Ni}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Cu}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Co}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Fe}}^{\text{мет}}$, мас. %) к их общему суммарному содержанию ($\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}$, мас. %):

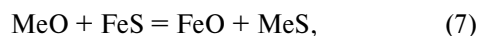
$$\alpha = 100 \frac{\beta_{\text{Ni}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Fe}}^{\text{мет}}}{\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}}. \quad (5)$$

Степень десульфуризации (D_S , %) оценивали по уравнению

$$D_S = 100 \frac{m^{\text{г}} \beta_S^{\text{г}}}{m^{\text{шт}} \beta_S^{\text{шт}}}, \quad (6)$$

где $m^{\text{г}}$ — масса газовой фазы, кг; $\beta_S^{\text{г}}$ и $\beta_S^{\text{шт}}$ — содержания серы в газовой фазе и штейне соответственно, мас. %.

Условные константы равновесия ($K_{\text{Me/Fe}}$) обменных реакций между файнштейном и шлаком (Me — Ni, Co):



определяли по формуле [7]

$$K_{\text{Me/Fe}} = \frac{\beta_{\text{Me}}^{\text{кшл}} \beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}}{\beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}} \beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}}, \quad (8)$$

где $\beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$ и $\beta_{\text{Me}}^{\text{кшл}}$ — содержания металлов в файнштейне и конвертерном шлаке соответственно, мас. %.

Статистическую обработку полученных данных выполняли с использованием методики математического планирования эксперимента, изложенной в работе [28]. Изучаемыми факторами выбрали температуру (X_1) и индекс полноты окисления железа и серы (X_2), функциями отклика — безразмерные функционалы, характеризующие усредненное извлечение целевых металлов

в файнштейн (Y_ε) и суммарное содержание этих металлов в файнштейне (Y_β), определяемые выражениями

$$Y_\varepsilon = 0,01 \sqrt[3]{\varepsilon_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} \varepsilon_{\text{Co}}^{\text{фшт}}}, \quad (9)$$

$$Y_\beta = 0,01 (\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}}). \quad (10)$$

Матрица соответствующего двухфакторного ($l = 1, 2$, где l — число факторов) теоретического эксперимента на пяти уровнях ($p = 1 \div 5$) представлена в табл. 1. Для каждого X_l рассчитывали среднее арифметическое значений экспериментальных функций отклика $Y_{\varepsilon,l}(X_l)_p$ ($Y_{\beta,l}(X_l)_p$), соответствующее каждому p , по полученным парам чисел методом наименьших квадратов получали уравнение регрессии, представляющее собой частную функцию отклика $Y_{\varepsilon,l}(X_l)$ ($Y_{\beta,l}(X_l)$), и затем вычисляли ее теоретическое (расчетное) значение ($Y_{\varepsilon,l}(X_l)_p$ ($Y_{\beta,l}(X_l)_p$)) для каждого p . Обобщенные функции отклика ($Y_{\varepsilon,\text{п}}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\text{п}}(X_1, X_2)$) находили по выражениям

$$Y_{\varepsilon,\text{п}}(X_1, X_2) = \frac{Y_{\varepsilon,1}(X_1) Y_{\varepsilon,2}(X_2)}{Y_{\varepsilon,\text{ср}}}, \quad (11)$$

$$Y_{\beta,\text{п}}(X_1, X_2) = \frac{Y_{\beta,1}(X_1) Y_{\beta,2}(X_2)}{Y_{\beta,\text{ср}}}, \quad (12)$$

где $Y_{\varepsilon,\text{ср}}$ и $Y_{\beta,\text{ср}}$ — общие средние частных функций отклика.

Статистическую значимость (для доверительной вероятности $P = 95$ %) функций отклика оценивали по величине коэффициента корреляции (R) и его уровню значимости (t_R) по уравнениям [28]

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_p)^2}{(N-K-1) \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_{\text{ср}})^2}}, \quad (13)$$

$$t_R = \frac{R \sqrt{N-K-1}}{1-R^2}, \quad (14)$$

где N — число описываемых точек, K — число действующих факторов, $Y_{\text{ср}}$ — среднее экспериментальное значение функции.

Ошибку обобщенных функций (σ , абс. %) вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - Y_p)^2}{N-K-1}. \quad (15)$$

Результаты и их обсуждение

Результаты термодинамического моделирования (рис. 1 и табл. 1) показывают, что продувка штейна воздухом при заданных режимных параметрах ($t = 1100\div 1300$ °C, $q = 0,9\div 1,0$) ведет к формированию трех продуктов: файнштейна, конвертерного шлака и газа. Выход файнштейна составляет 5,16–11,30 % от массы шихты. В нем содержится, мас. %: 25,6–36,9 Ni, 27,1–53,5 Cu, 0,3–1,1 Co, 1,5–9,1 Fe и 19,0–26,3 S. Степень металлизации демонстрирует значительные колебания ($\alpha = 1,4\div 21,3$), однако в целом находится на невысоком уровне. Извлечение в файнштейн целевых металлов меняется в широких пределах: 29,0–82,3 % для никеля, 91,4–98,7 % для меди и 2,9–20,9 % для кобальта. Остатки металлов переходят в конвертерный шлак (87,9–98,4 % от шихты), содержащий, мас. %:

0,9–3,5 Ni, 0,04–0,3 Cu, 0,5–0,6 Co. Близость соотношения $\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{кшл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}}$ к 0,5 ($\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{кшл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}} = 0,53\div 0,58$) указывает на то, что вязкость и температура плавления шлака будут отвечать требованиям к аналогичным промышленным продуктам [7]. Условные константы равновесия ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004\div 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056\div 0,099$) во всех вариантах моделирования близки к их идеальным значениям ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,070$) [7].

Статистическая обработка результатов термодинамического моделирования в границах плана теоретического эксперимента, представленного в табл. 1 (табл. 2–4 и рис. 2), показала, что частные функции отклика можно описать полиномами первого порядка:

$$Y_{\varepsilon,1}(X_1) = -0,0004X_1 + 0,7985, \quad (16)$$

$$Y_{\varepsilon,2}(X_2) = -2,8132X_2 + 3,0437, \quad (17)$$

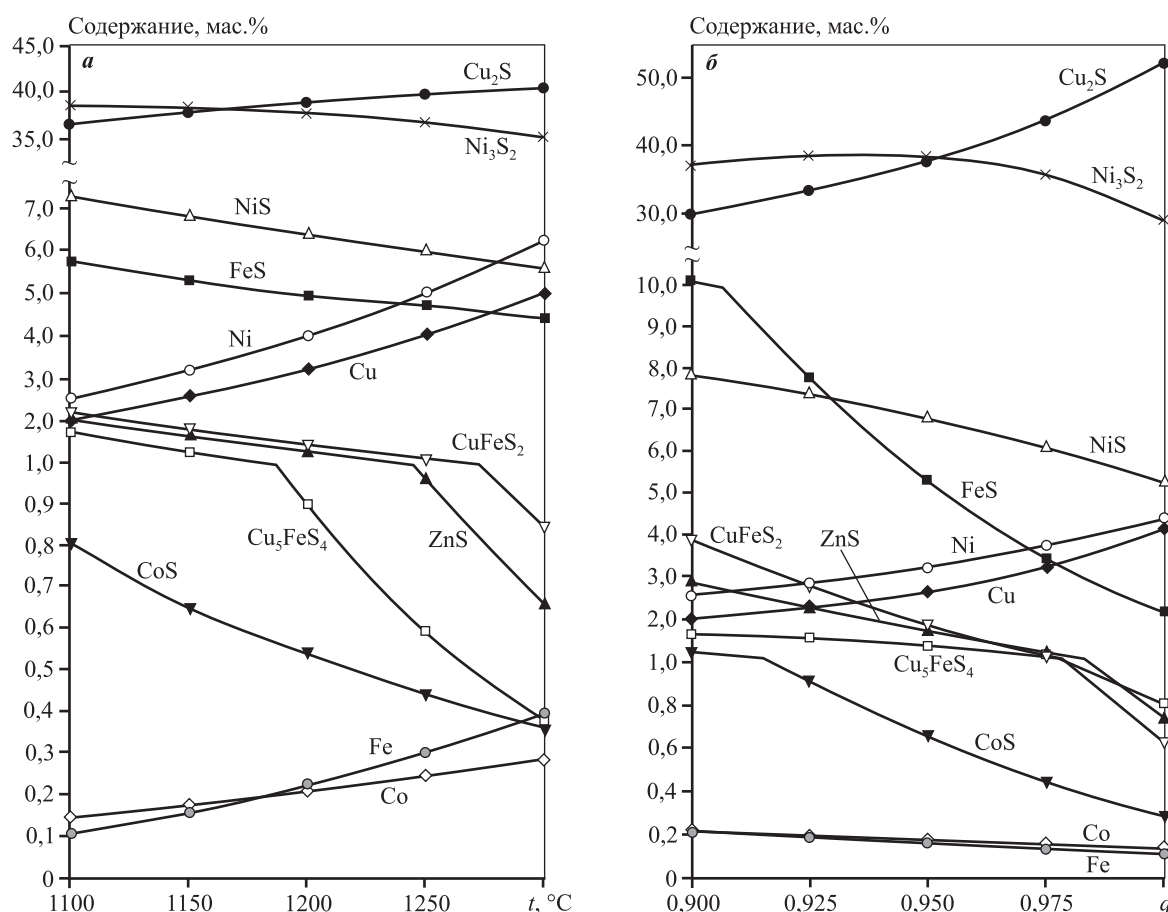


Рис. 1. Изменение состава модельного файнштейна в зависимости от температуры ($q = 0,950$) (а) и индекса полноты окисления железа и серы ($t = 1150$ °C) (б)

Fig. 1. Change in the model low-iron matte content as a function of temperature ($q = 0,950$) (а) and iron and sulfur oxidation completeness level ($t = 1150$ °C) (б)

$$Y_{\beta,1}(X_1) = 0,0003X_1 + 0,4148, \quad (18)$$

$$Y_{\beta,2}(X_2) = 1,1732X_2 - 0,3989. \quad (19)$$

Равенство нулю индексов R и t_R для функций $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ и $Y_{\beta,1}(X_1)$ (табл. 4) позволяет сделать вывод о статистической незначимости последних. В связи с этим обобщенные функции отклика $Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$ вырождаются в частные функции $Y_{\epsilon,2}(X_2)$ и $Y_{\beta,2}(X_2)$ соответственно:

$$Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2) = Y_{\epsilon,2}(X_2) = -2,8132X_2 + 3,0437, \quad (20)$$

$$Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2) = Y_{\beta,2}(X_2) = 1,1732X_2 - 0,3989. \quad (21)$$

Таблица 1. Матрица двухфакторного теоретического эксперимента на пяти уровнях (5^2)

Table 1. Matrix of two-factor theoretical experiment on five levels (5^2)

№ варианта	X_1	X_2	$Y_{\epsilon,\epsilon}$	$Y_{\epsilon,\Pi}$	$Y_{\beta,\epsilon}$	$Y_{\beta,\Pi}$
1	1/1100	1/0,900	0,55	0,51	0,62	0,65
2	1/1100	3/0,950	0,42	0,38	0,69	0,72
3	1/1100	2/0,925	0,49	0,45	0,66	0,69
4	1/1100	5/1,000	0,25	0,23	0,75	0,77
5	1/1100	4/0,975	0,34	0,30	0,72	0,75
6	3/1200	1/0,900	0,50	0,51	0,66	0,65
7	3/1200	3/0,950	0,37	0,38	0,72	0,72
8	3/1200	2/0,925	0,44	0,45	0,69	0,69
9	3/1200	5/1,000	0,23	0,23	0,77	0,77
10	3/1200	4/0,975	0,30	0,30	0,75	0,75
11	2/1150	1/0,900	0,52	0,51	0,64	0,65
12	2/1150	3/0,950	0,39	0,38	0,71	0,72
13	2/1150	2/0,925	0,46	0,45	0,67	0,69
14	2/1150	5/1,000	0,24	0,23	0,76	0,77
15	2/1150	4/0,975	0,32	0,30	0,74	0,75
16	5/1300	1/0,900	0,47	0,51	0,68	0,65
17	5/1300	3/0,950	0,34	0,38	0,74	0,72
18	5/1300	2/0,925	0,41	0,45	0,71	0,69
19	5/1300	5/1,000	0,20	0,23	0,79	0,77
20	5/1300	4/0,975	0,27	0,30	0,77	0,75
21	4/1250	1/0,900	0,48	0,51	0,67	0,65
22	4/1250	3/0,950	0,36	0,38	0,74	0,72
23	4/1250	2/0,925	0,42	0,45	0,70	0,69
24	4/1250	5/1,000	0,21	0,23	0,78	0,77
25	4/1250	4/0,975	0,29	0,30	0,76	0,75

Статистические характеристики моделей (табл. 4): $R = 0,9970$, $t_R = 15,2$ ($t_R > 2$), $\sigma = 2,98$ абс.% — для уравнения (20); $R = 0,9142$, $t_R = 5,7$ ($t_R > 2$), $\sigma = 1,87$ абс.% — для уравнения (21). Это позволяет квалифицировать обобщенные функции как значимые, а полученные математические модели как пригодные для оптимизации процесса.

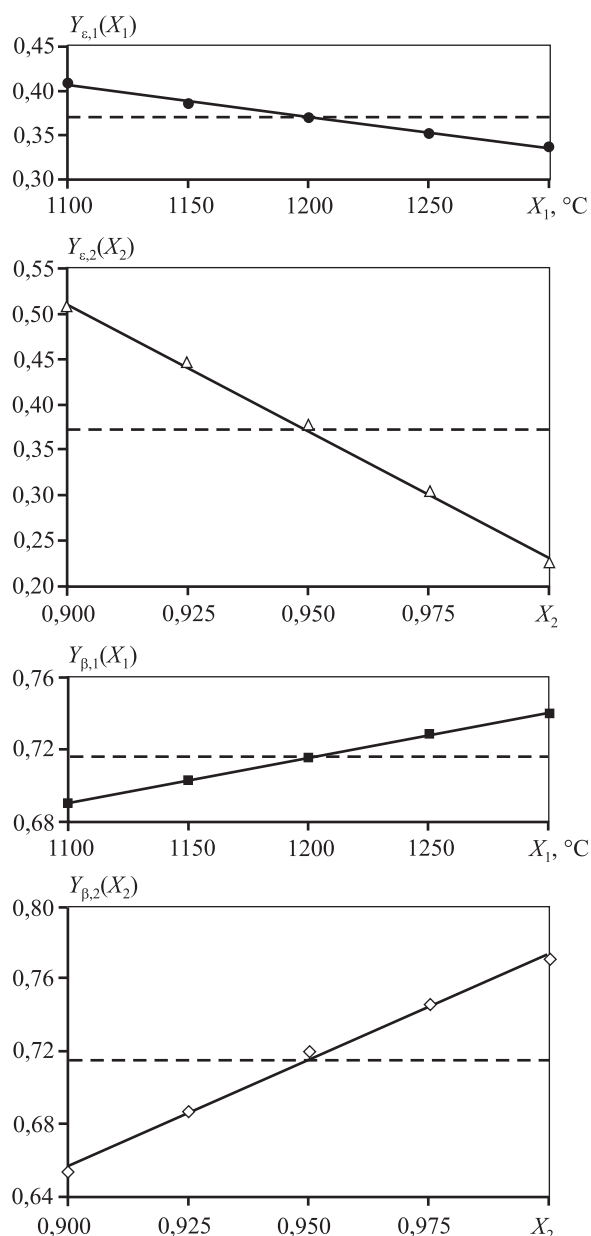


Рис. 2. Экспериментальные значения (точки) и результаты аппроксимации (сплошные линии) частных функций отклика
Штриховая линия — общее среднее

Fig. 2. Experimental values (points) and approximation results (solid lines) of partial response functions
Dashed line — overall mean value

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения частных функций отклика $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ и $Y_{\epsilon,2}(X_2)$ Table 2. Experimental and calculated values of partial response functions $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ and $Y_{\epsilon,2}(X_2)$

X_1	$Y_{\epsilon,1}(X_1)$		X_2	$Y_{\epsilon,2}(X_2)$	
	$Y_{\epsilon,1}(X_1)_{\text{э}}$	$Y_{\epsilon,1}(X_1)_{\text{р}}$		$Y_{\epsilon,2}(X_2)_{\text{э}}$	$Y_{\epsilon,2}(X_2)_{\text{р}}$
1/1100	0,41	0,36	1/0,900	0,51	0,51
2/1150	0,39	0,34	2/0,925	0,45	0,44
3/1200	0,37	0,32	3/0,950	0,38	0,37
4/1250	0,35	0,30	4/0,975	0,30	0,30
5/1300	0,34	0,28	5/1,000	0,23	0,23
$Y_{\epsilon,\text{cp}}$	0,37	0,32	$Y_{\epsilon,\text{cp}}$	0,37	0,37

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения частных функций отклика $Y_{\beta,1}(X_1)$ и $Y_{\beta,2}(X_2)$ Table 3. Experimental and calculated values of partial response functions $Y_{\beta,1}(X_1)$ and $Y_{\beta,2}(X_2)$

X_1	$Y_{\beta,1}(X_1)$		X_2	$Y_{\beta,2}(X_2)$	
	$Y_{\beta,1}(X_1)_{\text{э}}$	$Y_{\beta,1}(X_1)_{\text{р}}$		$Y_{\beta,2}(X_2)_{\text{э}}$	$Y_{\beta,2}(X_2)_{\text{р}}$
1/1100	0,69	0,74	1/0,900	0,65	0,66
2/1150	0,70	0,76	2/0,925	0,69	0,69
3/1200	0,72	0,77	3/0,950	0,72	0,72
4/1250	0,73	0,79	4/0,975	0,75	0,74
5/1300	0,74	0,80	5/1,000	0,77	0,77
$Y_{\beta,\text{cp}}$	0,72	0,77	$Y_{\beta,\text{cp}}$	0,72	0,72

Таблица 4. Статистические характеристики функций отклика ($P = 95\%$)Table 4. Statistical performance of response functions ($P = 95\%$)

Функция	N	K	R	t_R
$Y_{\epsilon,1}(X_1)$	5	1	0	0
$Y_{\epsilon,2}(X_2)$	5	1	0,9980	423,4
$Y_{\beta,1}(X_1)$	5	1	0	0
$Y_{\beta,2}(X_2)$	5	1	0,9969	278,9
$Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$	25	5	0,9970	15,2
$Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$	25	5	0,9142	5,7

Характер зависимостей $Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$ отражает противоречивость условий окислительной продувки медно-никелевых штейнов в отношении решения задач перевода никеля, меди и кобальта в фاینштейн и обеспечения суммы содержаний в нем этих металлов на уровне ~ 72 мас. % [7, 10, 29]. Математически это выражается в том, что максимум одной функции соответствует ми-

нимуму другой. В связи с этим для достижения оптимального сочетания высоких показателей извлечения и суммы содержаний цветных металлов в фاینштейне уровни факторов должны обеспечить значения обобщенных функций, близкие к общим средним последних ($Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2) = 0,37$, $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2) = 0,72$), т.е. $X_1 = 1 \div 5$ ($t = 1100 \div 1300$ °C); $X_2 = 3$ ($q = 0,950$). Исходя из независимости обобщенных функций от температуры конвертирования значение параметра X_1 зафиксировали на уровне 1150 °C ($X_1 = 2$), отвечающем практике работы действующих производств [7].

По результатам термодинамического моделирования конвертирования при этих условиях (вариант 12 в табл. 1) выполнен прогноз показателей процесса и характеристик продуктов.

Первым продуктом конвертирования будет фاینштейн (выход — 8,7 % от массы шихты), при $t = 1150$ °C в его состав войдут следующие соединения, мас. %: 37,9 Cu₂S, 38,5 Ni₃S₂, 6,8 NiS, 3,2 Ni, 5,3 FeS, 2,6 Cu, 1,8 CuFeS₂, 1,6 ZnS, 1,3 Cu₅FeS₄, 0,7 CoS, 0,2 Fe, 0,2 Co и 0,1 PbS. Эти данные пересчитаны на химические элементы, мас. %: 35,8 Ni,

34,3 Cu, 0,6 Co, 1,1 Zn, 0,1 Pb, 4,2 Fe 24,0 S (70,7 Ni+Cu+Co). Показатели извлечения в файнштейн никеля, меди и кобальта составят 67,9, 97,9 и 9,1 % соответственно.

Вторым продуктом будет шлак (89,1 % от массы шихты), содержащий, мас. %: 28,3 Fe₃O₄, 13,9 Fe₂SiO₄, 15,3 FeO, 16,6 FeSiO₃, 15,1 SiO₂, 3,2 Fe₂O₃, 2,1 NiO, 1,9 (CaFe)_{0,5}SiO₃, 0,9 Al₂O₃, 0,8 ZnO, 0,7 CoO, 0,7 ZnFe₂O₄, 0,3 CaSiO₃, 0,2 CuFeO₂, 0,1 CaAl₂Si₂O₈. Химический состав шлака, мас. %: 1,7 Ni, 0,1 Cu, 0,6 Co, 0,8 Zn, 50,0 Fe, 27,9 SiO₂, 0,9 Al₂O₃, 0,6 CaO и 17,5 O ($\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{килл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{килл}} = 0,56$).

Условные константы равновесия обменных реакций между файнштейном и шлаком составят: $K_{\text{Ni/Fe}} = 0,0039$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,0820$, что хорошо согласуется с данными [7].

Третий продукт — газ ($p = 0,1$ МПа, $t = 1150$ °С), образующийся в количестве 188 кг на 100 кг штейна; его состав, об. %: 87,9 N₂, 11,9 SO₂, 0,2 S₂ и 0,01 Zn. Десульфуризация при конвертировании достигнет 88,8 %.

Результаты прогнозирования указывают на то, что конвертирование штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд в оптимальном режиме позволит достичь приемлемых технико-экономических показателей. Несколько сниженный уровень извлечения в файнштейн никеля и кобальта можно объяснить незначительной металлизацией ($\alpha = 8,2$ %) [7].

Следует отметить, что при моделировании не учтены применяющиеся на практике специальные меры по сохранению кобальта в файнштейне, например промывка богатых шлаков перед сливом неравновесным по отношению к ним рудным штейном [7]. Кроме того, конвертерные шлаки подлежат обязательному обеднению с последующим возвратом полученного штейна на конвертирование или выводом его на переработку для выделения кобальта. Теоретические расходные коэффициенты воздуха и флюса (в пересчете на SiO₂) составляют 145,1 м³ (при нормальных условиях) и 34,4 кг на 100 кг штейна соответственно. Их величина соответствует данным практики конвертирования медно-никелевых штейнов [10, 29, 30].

Прогнозируемый выход конвертерного шлака (~89 %) лишь на ~10 % превышает аналогичный показатель промышленного конвертирования никелевых штейнов, составляющий ~80 % от массы шихты [30]. Это не окажет значительного негативного влияния на рентабельность будущего произ-

водства. Достаточно высокий уровень содержания в отходящих газах SO₂ (~12 об. %) позволит направить их на серно-кислотное производство.

Выводы

1. По результатам термодинамического моделирования конвертирования ($t = 1100\div 1300$ °С, $q = 0,9\div 1,0$) медно-никелевого штейна (11,3 мас. % Ni+Cu+Co) совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд показана возможность выделения файнштейна, конвертерного шлака и газовой фазы. Оценки условных констант равновесия обменных реакций между файнштейном и шлаком ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004\div 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056\div 0,099$) близки к идеальным значениям.

2. Полученные математические модели пригодны для оптимизации процесса конвертирования. Наилучшие показатели могут быть достигнуты при $t = 1150$ °С и $q = 0,950$: файнштейн будет содержать 70,7 мас. % Ni+Cu+Co. При выходе 8,7 % от массы шихты уровни извлечения в него никеля, меди и кобальта составят 67,9, 97,9 и 9,1 % соответственно. Предполагаемые расходы воздуха (145,1 м³ (при нормальных условиях) на 100 кг штейна) и SiO₂ (34,4 кг на 100 кг штейна), а также выход шлака (89,1 % от массы шихты) близки к действующим нормативам конвертирования, что предварительно может свидетельствовать о рентабельности будущего производства.

3. После экспериментальной проверки в реальных условиях результаты исследования могут быть использованы при разработке схем автоматизации конвертерных отделений действующих и проектируемых производств.

Работа выполнена

по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

Acknowledgments: *This research was carried out under the Government Task of the Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS (Topic State Registration No.: 122020100404-2).*

Литература/References

1. *Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю.* Кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах аккреционной призмы Западно-Магнитогорской палеоостровной дуги. *Литосфера*. 2005. No. 3. С. 73—98.
Zaikov V.V., Melekestseva I.Yu. Cobalt-copper-pyrite deposits in ultramafic accretionary prism of the West

- Magnitogorsk paleo-island arc. *Litosfera*. 2005. No. 3. P. 73—98 (In Russ.).
2. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Ключников А.М. Исследование структуры и фазового состава медно-кобальтовых сульфидных руд Дергамышского месторождения. *Цветные металлы*. 2016. No. 3 (879). С. 13—17. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.02.
Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Klyushnikov A.M. Study of structure and phase composition of copper-cobalt sulfide ores of Dergamyshskoe deposit. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 3. P. 13—17 (In Russ.).
 3. *Schlesinger M., Sole K., Davenport W.* Extractive metallurgy of copper. 5th ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 4. *Shamsuddin M., Sohn H.Y.* Constitutive topics in physical chemistry of high-temperature nonferrous metallurgy — A review: Pt. 1. Sulfide roasting and smelting. *JOM*. 2019. Vol. 71. No. 9. P. 3253—3265. DOI: 10.1007/s11837-019-03620-7.
 5. *Luganov V.A., Shabalin V.I.* Thermal dissociation of pyrite during processing of pyrite-containing raw materials. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1994. Vol. 33. No. 3. P. 169—174. DOI: 10.1179/cm.1994.33.3.169.
 6. Нагаева С.П., Мезенцева О.П., Козорез М.В. Минералогические исследования медных кобальтсодержащих руд Дергамышского месторождения. *Горный журнал*. 2014. No. 11. С. 31—35.
Nagaeva S.P., Mezentseva O.P., Kozorez M.V. Mineralogical research of copper cobalt-containing ores of Dergamysh deposit. *Gornyi zhurnal*. 2014. No. 11. P. 31—35 (In Russ.).
 7. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т. 1. М.: Машиностроение, 1995.
Reznik I.D., Sobol' S.I., Khudyakov V.M. Cobalt. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1995 (In Russ.).
 8. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.
Khalezov B.D. Heap leaching of copper and copper-zinc ores. Ekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013 (In Russ.).
 9. *Meshram P., Abhilash, Pandey B.D.* Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources. *Miner. Proces. Extract. Metal. Rev.* 2008. DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
 10. *Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. Oxford: Elsevier, 2011.
 11. *Dunn J.G., Jayaweera S.A.A.* Effect of heating rate on the TG curve during the oxidation of nickel sulphide concentrates. *Thermochimica Acta*. 1983. Vol. 61. P. 313—317.
 12. Кожухметов С.М., Квятковский С.А., Султанов М.К., Тулегенова З.К., Семенова А.С. Переработка окисленных медных руд и сульфидных медных концентратов Актогайского месторождения пирометаллургическими способами. *Комплексное использование минерального сырья*. 2018. No. 3. С. 54—62. DOI: 10.31643/2018/6445.18.
Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskii S.A., Sultanov M.K., Tulegenova Z. K., Semenova A.S. Processing of oxidized copper ores and sulfide copper concentrates from the Aktogay deposit by pyrometallurgical methods. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2018. No. 3. P. 54—62 (In Russ.).
 13. *Izydorczyk G., Mikula K., Skrzypczak D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K.* Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management. *Environmental Res.* 2021. Vol. 197. P. 111050. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111050.
 14. *Everaert M., Lemmens V., Atia T.A., Spooren J.* Sulfidic mine tailings and marl waste rock as compatible resources in a microwave-assisted roasting process. *J. Clean. Product*. 2020. Vol. 274 122628. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122628.
 15. Селиванов Е.Н., Ключников А.М., Чумарёв В.М., Гуляева Р.И. Шихта для восстановительно-сульфидирующей плавки окисленных никелевых руд: Пат. 2657267 (ПФ). 2018.
Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Chumarev V.M., Gulyaeva R.I. Mixture for reduction-sulfidation smelting of oxidized nickel ores: Pat. 2657267 (RF). 2018 (In Russ.).
 16. Селиванов Е.Н., Ключников А.М., Гуляева Р.И. Применение продуктов окислительного обжига сульфидных медных руд в качестве сульфидизатора при плавке на штейн никелевого сырья. *Металлург*. 2019. No. 8. С. 83—90.
Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Application of sulfide copper ores oxidizing roasting products as sulfidizing agent during melting nickel raw materials to matte. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. No. 7—8. P. 867—877.
 17. *Sun Q., Cheng H., Mei X., Liu Y., Li G., Xu Q., Lu X.* Efficient synchronous extraction of nickel, copper, and cobalt from low—nickel matte by sulfation roasting—water leaching process. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. 9916. DOI: 10.1038/s41598-020-66894-x.
 18. *Roine A.* HSC Chemistry, Version 6.12 for Windows, Outotec Research Oy. Pori, Finland, 1974—2007.
 19. Агеев Н.Г., Набойченко С.С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2016.
Ageev N.G., Naboichenko S.S. Metallurgical calculations using the HSC Chemistry software. Ekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2016 (In Russ.).

20. Yu D., Utigard T.A. TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate. *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 533. P. 56—65. DOI: 10.1016/j.tca.2012.01.017.
21. Souza R., Queiroz C., Brant J., Brocchi E. Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 130. P. 156—164. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.015.
22. Wan X., Shi J., Taskinen P., Jokilaakso A. Extraction of copper from copper-bearing materials by sulfation roasting with $\text{SO}_2\text{—O}_2$ gas. *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 10. P. 3436—3446. DOI: 10.1007/s11837-020-04300-7.
23. Wilkomirsky I., Parra R., Parada F., Balladares E., Seguel E., Etcheverry J., Díaz R. Thermodynamic and kinetic mechanisms of bornite/chalcopyrite/magnetite formation during partial roasting of high-arsenic copper concentrates. *Metal. Mater. Trans. B*. 2020. Vol. 51B. P. 1540. DOI: 10.1007/s11663-020-01870-4.
24. Božinović K., Štrbac N., Mitovski A., Sokić M., Minić D., Marković B., Stojanović J. Thermal decomposition and kinetics of pentlandite-bearing ore oxidation in the air atmosphere. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 1364. DOI: 10.3390/met11091364.
25. Ключников А.М., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование совместной переработки окисленной никелевой и сульфидной медной руд. *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 49. No. 1. С. 34—42. Klyushnikov A.M., Selivanov E.N. Thermodynamic modeling of the joint processing of oxidized nickel ores and sulfide copper-bearing ores. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2017. Vol. 49. No. 1. P. 34—42. <https://butlerov.com/files/reports/2019/vol58/5/110/19-58-5-110.pdf> (In Russ.).
26. Swinbourne D.R., Yazawa A., Barbante G.G. Thermodynamic modeling of selenide matte converting. *Metal. Mater. Trans. B*. 1997. Vol. 28. P. 811—819. DOI: 10.1007/s11663-997-0008-4.
27. Swinbourne D.R., Kho T.S. Computational thermodynamics modeling of minor element distributions during copper flash converting. *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 823—829. DOI: 10.1007/s11663-012-9652-4.
28. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977. Malyshev V.P. Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. Alma-Ata: Nauka, 1977 (In Russ.).
29. Warner A.E.M., Diaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T. World nonferrous smelter survey. Pt. IV: Nickel: Sulfide. *JOM*. 2007. Vol. 59. P. 58—72. DOI: 10.1007/s11837-007-0056-x.
30. Гудима Н.В., Карасев Ю.А. Кистяковский Б.Б., Колкер П.Е., Равданис Б.И. Технологические расчеты в металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1977. Gudima N.V., Karasev Yu.A. Kistyakovskii B.B., Kolker P.E., Ravdanis B.I. Technological calculations in the metallurgy of non-ferrous metals. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).

Сравнительные исследования разряда ионов гидроксония на цинковых, медных и алюминиевых катодах

© 2022 г. А.В. Колесников, Е.И. Агеенко

Челябинский государственный университет (ЧелГУ), г. Челябинск, Россия

Статья поступила в редакцию 20.02.22 г., доработана 10.06.22 г., подписана в печать 15.06.22 г.

Аннотация: Для изучения влияния кислотности электролита, типа используемых катодов и величин потенциалов на показатели процесса электролиза провели электрохимическое восстановление водорода (иона гидроксония) на катодах из цинка, алюминия и меди из кислых водных растворов, содержащих серную кислоту (0,09, 0,18 и 0,36 моль/л). Исследования осуществляли на потенциостате с использованием трехэлектродной ячейки в условиях интенсивного перемешивания электролита магнитной мешалкой. На начальной стадии электролиз проводили в следующих режимах: потенциодинамические измерения при скорости развертки 1 мВ/с в области потенциалов $E = -(700 \div 850)$ мВ на медном и алюминиевом катодах и $E = -(1000 \div 1150)$ мВ на цинковом электроде. В этих условиях были рассчитаны параметры разряда гидроксония на каждом из них: тафелевский наклон, кажущиеся коэффициенты переноса и токи обмена. Рассмотрены зависимости указанных параметров от кислотности электролита. Получены средние величины стационарных потенциалов, которые, как и кажущийся ток обмена, заметно зависели от материала катода: $-923,1$ мВ (цинковый катод), $+36,1$ мВ (медный) и $-603,7$ мВ (алюминиевый) (AgCl/Ag). Показано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на все рассмотренные кинетические параметры. Определен порядок реакции с добавками ПАВ и без них. На следующем этапе проведено сравнение электрохимических параметров разряда гидроксония только на медном электроде. Показано, что электрохимические показатели значительно зависят от области катодных потенциалов, в которой они определяются, и от применяемых методов их расчета. Отмечено, что процесс протекает в области смешанной кинетики. С уменьшением поляризации электрода изменяется механизм процесса разряда водорода, при этом доля электрохимической кинетики будет возрастать в области смешанной кинетики. Предполагаем, что полученные результаты также могут иметь практическую значимость для технологии электролиза цинка. Таким образом, полученные в работе данные по электрохимическим параметрам разряда водорода в широкой области потенциалов на катодах, изготовленных из разных металлов, а также по влиянию кислотности электролита на поведение ПАВ в процессе электролиза позволят расширить знания о технологии электролиза цинка.

Ключевые слова: ион гидроксония, катод, цинк, медь, алюминий, тафелевский наклон, потенциал, разряд водорода, стационарный потенциал, ток обмена, кажущиеся коэффициенты переноса.

Колесников А.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ (454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: avkzinc@csu.ru.

Агеенко Е.И. — аспирант, ассистент кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ. E-mail: ag-40@mail.ru.

Для цитирования: Колесников А.В., Агеенко Е.И. Сравнительные исследования разряда ионов гидроксония на цинковых, медных и алюминиевых катодах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 22–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-22-31.

Comparative studies of the discharge of hydronium ions on zinc, copper and aluminum cathodes

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

Received 20.02.2022, revised 10.06.2022, accepted for publication 15.06.2022

Abstract: Electrochemical reduction of hydrogen (hydronium ion) was carried out on zinc, aluminum and copper cathodes from acidic aqueous solutions containing sulfuric acid (0.09, 0.18 and 0.36 mol/l) to study the effect of electrolyte acidity, the type of cathodes used and potential values on electrolysis indicators. The studies were carried out on the potentiostat using a three-electrode cell under conditions of intensive electrolyte stirring with a magnetic stirrer. At the initial stage, electrolysis was performed in the following modes: potentiodynamic measurements at a sweep rate of 1 mV/s in the potential range $E = -(700 \div 850)$ mV on a copper and aluminum electrode and

$E = -(1000 \div 1150)$ mV on a zinc electrode. In the indicated potential range, hydronium discharge parameters at each cathode were calculated: Tafel slope, apparent transfer coefficients and exchange currents. Dependences of these parameters on electrolyte acidity were considered. Average values of steady state potentials were obtained, which, similar to the apparent exchange current, significantly depended on the cathode material: -923.1 mV (zinc cathode); $+36.1$ mV (copper cathode), and -603.7 mV (aluminum cathode) (AgCl/Ag). The effect of surfactants on all the kinetic parameters considered was shown. The order of the reaction with and without surfactant additives was determined. At the next stage, the electrochemical parameters of hydronium discharge on the copper electrode only were compared. It was shown that the electrochemical parameters significantly depend on the cathodic potential range where they are determined, and on the methods used for their calculation. It was noted that the process proceeds in the region of mixed kinetics. As the electrode polarization decreases, the hydrogen discharge mechanism changes, while the proportion of electrochemical kinetics will increase in the region of mixed kinetics. We suppose that the data obtained can also be of practical importance for the zinc electrolysis technology. The data obtained in this research on the electrochemical parameters of hydrogen discharge in a wide range of potentials on cathodes made of different metals as well as on the effect of electrolyte acidity on the behavior of surfactants during electrolysis will expand knowledge about the zinc electrolysis technology.

Keywords: hydronium ion, cathode, zinc, copper, aluminum, Tafel slope, potential, hydrogen discharge, steady state potential, exchange current, apparent transfer coefficients.

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

Ageenko E.I. — postgraduate student, assistant, Department of analytical and physical chemistry, Chelyabinsk State University. E-mail: ag-40@mail.ru.

For citation: Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Comparative studies of the discharge of hydronium ions on zinc, copper and aluminum cathodes. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 22–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-22-31.

Введение

Механизм и кинетика разряда водорода представляет большой интерес при исследовании электролиза металлов в кислых растворах, а также при изучении коррозионных процессов. Многочисленные исследования по ингибированию реакции выделения водорода (РВВ) проведены, прежде всего, на металлах группы железа, включая никель и кобальт, в связи с проблемами защиты от коррозии [1–6]. Торможение катодной РВВ очень важно для предотвращения коррозии металлов с водородной деполяризацией или ее существенного подавления. К тому же включение водорода в структуру металлических конструкционных материалов, связанное с коррозией в кислых, сероводородных или углекислых средах, определяет их водородную хрупкость и катастрофическую потерю механических свойств [7]. Таким образом, решение задачи осуществления торможения РВВ и адсорбции водорода металлами позволит снизить или почти полностью устранить коррозионное разрушение металлических конструкционных материалов и создать экологически безопасные технологии [8–10].

Многие работы посвящены изучению различных органических и неорганических соединений, таких как тиазол и тиадизол [1, 2], о-фторфенил бигуанидина [11], 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадизол [6], тиазол-2-меркапто-тиазаолин [5], пиридин и его производные [7, 12–15], бензиламин

[16], на реакцию разряда водорода и ряда металлов в сульфатных [17, 18], хлоридных и спиртовых растворах, рассматривая при этом поведение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в указанных процессах [19, 20]. Такое влияние на разряд катионов присутствия в растворе лигносульфоната и лигнина отмечено в работах [21, 22].

Исследованиями, проведенными в потенциодинамическом режиме, показано отрицательное воздействие добавок галогенид-анионов в сульфатный электролит на показатели электролиза индия [23]. Авторами отмечено, что перемешивание электролита приводит к исчезновению площадки предельного тока, и процесс электролиза индия переходит из диффузионного в кинетический режим.

Авторами [24] установлено, что основным фактором, влияющим на электроосаждение никеля, являются состав и прочность комплексов металла с анионами аминокислот, а также рассмотрена методика подготовки электродов.

В работе [25] приведены сравнительные данные электрокинетических параметров реакций разряда водорода на разных катодах в сульфатном электролите (0,36 М H_2SO_4). При этом результаты получены при одинаковых условиях его перемешивания и температуре в области потенциалов от -950 до -1150 мВ (AgCl/Ag). Показано, что наибольшая плотность тока разряда иона гидроксо-

ния (H_3O^+) достигается на медном электроде, а наименьшая — на свинцовом. При добавке в электролит $8,4 \cdot 10^{-3}$ М пиридина восстановление катионов водорода на используемых электродах несколько снижается, за исключением свинцового катода.

В проведенных ранее исследованиях кинетические параметры разряда катионов водорода на разных катодах определялись в области потенциалов $E = -(950 \div 1200)$ мВ и выше. Как правило, данные для расчетов были получены в потенциостатических и гальваностатических условиях.

В связи с этим целями данной работы было получить показатели разряда водорода на разных катодах в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциалов 1 мВ/с в области более низких значений $E = -(700 \div 900)$ мВ и провести сравнение с данными, полученными на медном катоде в области $E = -(950 \div 1100)$ мВ.

Методика эксперимента

Исследовано электрохимическое восстановление водорода (иона гидроксония) в потенциодинамическом режиме на цинковом, алюминиевом и медном катодах из кислых водных растворов с содержанием серной кислоты 0,09, 0,18 и 0,36 моль/л.

Измерения проводили при комнатной температуре (24–26 °С) с интенсивным перемешиванием магнитной мешалкой на потенциостате Potentiostat P-30Jcom («Elins», Россия) с использованием 3-электродной ячейки. Рабочие электроды (катоды) были выполнены из меди марки М1 (площадью $S = 0,09 \text{ см}^2$), алюминия АД1 ($S = 0,125 \text{ см}^2$), цинка Ц0А ($S = 0,35 \text{ см}^2$), вспомогательный (анод) — из платиновой пластинки ($S = 0,20 \text{ см}^2$). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (AgCl/Ag).

Перед исследованиями рабочие электроды зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей и обезжиривали этиловым спиртом. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (кислота : вода = 1 : 2) в течение 5 с и промывали дистиллированной водой. Перед каждым измерением все электроды тщательно промывали дистиллированной водой. Подготовленный рабочий электрод опускали в раствор и дожидались установления постоянного значения потенциала [24].

В работе электрохимические параметры были получены в широкой области потенциалов:

в потенциостатическом (от –950 до –1100 мВ), потенциодинамическом (от –700 до –1100 мВ) и гальваностатическом (от –770 до –10 мВ) режимах. Такой подход позволил провести сравнение полученных данных на медном, цинковом и алюминиевом катодах в разных областях изменения потенциалов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе электролиз проводили в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. При этом величины плотности тока, которые нами были отнесены к разряду катионов водорода, получены в различных интервалах потенциалов: от –1000 до –1150 мВ в условиях проведения замеров на цинковом электроде; от –700 до –850 мВ на алюминиевом и медном электродах. Проведенные исследования разряда катиона водорода на электродах, изготовленных из разных материалов, позволили получить следующие данные: стационарные потенциалы, тафелевские наклоны, кажущиеся токи обмена и коэффициенты переноса.

Как известно, стационарный потенциал зависит от многих факторов, которые влияют на скорость процесса, включая перемешивание электролита, состояние поверхности электрода и наличие на поверхности адсорбированных частиц [26, 27]. В экспериментах нами определялся стационарный (бестоковый) потенциал разряда гидроксония на катодах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Следует отметить, что в работе рассматривались стационарные потенциалы, которые по значениям были близки к стандартным электродным потенциалам разряда металла, из которого изготовлен катод. Так, стационарный потенциал разряда водорода на цинке в среднем составил $923,1 \pm 3,2$ мВ, в то время как стандартный электродный потенциал цинка (Zn^{2+}/Zn) равен –0,763 В по СВЭ при $t = 25$ °С, а по (AgCl/Ag) = –0,985 В.

Как известно, стационарный потенциал не является равновесным и зависит от многих факторов, таких как рН среды, активности потенциалопределяющих ионов и т.д. Можно предположить, что стационарные потенциалы, полученные в процессе разряда водорода, зависят от протекающих на катоде процессов окисления металла, гидратобразования и т.п., поэтому их величины коррелируют с стандартными потенциалами восстановления металла, из которого изготовлен катод.

Полученные данные о стационарных потенциалах разряда катионов водорода приведены в табл. 1. Наиболее низкие средние их значения в отсутствие ПАВ зафиксированы на цинковом электроде ($E = -923,1$ мВ), которые несколько возрастают по абсолютной величине при добавке в электролит катионного флокулянта Бесфлок К6645 и снижаются в присутствии лигносульфоната (ЛСТ). Обратная картина наблюдается для алюминиевого катода ($E = -603,7$ мВ). У медного катода потенциал при нулевом токе в отсутствие ПАВ имеет положительное значение ($E = +36,1$ мВ), в присутствии флокулянта величина E возрастает до $+107,4$ мВ, а при добавке ЛСТ снижается до $+7,3$ мВ.

Следует отметить, что повышение кислотности электролита неоднозначно влияет на значение потенциала при нулевом токе, а добавки ПАВ не вносят принципиальных изменений в его показатели. Относительная ошибка ($\delta_x = \Delta x/\bar{x} \cdot 100\%$) средних значений стационарного потенциала при разной кислотности, полученных на цинковом катоде в отсутствие добавок в электролите, составила 0,57 %, в присутствии Бесфлок К6645 и ЛСТ — 0,39 % и 0,72 %; на алюминиевом катоде — 2,87, 2,25 и 4,28 %, на медном электроде — 15,8, 11,6 и 25,2 % соответственно.

Из-за большой разницы в значениях E на разных катодах на начальном этапе были получены

электрохимические параметры при линейной скорости развертки потенциалов $v = 1$ мВ/с. Как отмечено в [26, 27], при низких ее величинах изучаемый электрохимический процесс является квазистационарным и его часто трудно отличить от стационарного.

Для расчета кинетических параметров реакции разряда гидроксония воспользовались формулой, применяемой в области электрохимической кинетики для расчета скорости реакции [28, 31]:

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right), \quad (1)$$

где α — коэффициент переноса; z — величина переносимого заряда; i и i_0 — плотности токов разряда и обмена; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

После преобразования формулы (1), получаем уравнение Тафеля:

$$E = a + B \lg i, \quad (2)$$

которое описывает изменение потенциала при различной скорости выделения водорода и используется для обработки экспериментальных данных при протекании процесса в неравновесных условиях. Замена в формуле (1) перенапряжения на потенциал связана с большими различиями в стационарных потенциалах на разных катодах, что

Таблица 1. Значения потенциалов разряда катионов водорода при нулевом токе на цинковом, алюминиевом и медном катодах при разных концентрациях H_2SO_4 в электролите

Table 1. Discharge potential values of hydrogen cations at zero current on zinc, aluminum and copper cathodes at different H_2SO_4 concentrations in electrolyte

Материал катода	Добавка, г/л	E , мВ (AgCl/Ag)			
		$C_{H_2SO_4}$, моль/л			
		0,09	0,18	0,36	Средние
Zn	—	−925,4	−935,5	−908,3	−923,1±3,2
Al	—	−592,4	−602,1	−616,5	−603,7±11,1
Cu	—	28,1	53,2	26,9	36,1±6,3
Zn	Бесфлок К6645 — 0,05	−934,4	−932,8	−926,8	−931,3±7,9
Al	Бесфлок К6645 — 0,05	−565,1	−603,4	−599,5	−589,3±9,2
Cu	Бесфлок К6645 — 0,05	82,7	111,0	128,6	107,4±7,1
Zn	ЛСТ — 0,09	−917,5	−919,6	−908,3	−915,1±5,6
Al	ЛСТ — 0,09	−623,6	−600,0	−662,9	−628,8±5,8
Cu	ЛСТ — 0,09	14,5	9,0	1,4	8,3±4,9

затрудняет сравнение полученных данных. Коэффициенты a и B характеризуют как процесс, так и материал основы электрода. Параметр B (тафелевский наклон) находили из графической зависимости E от $\lg i$ [29, 30].

Данные о средней плотности тока разряда гидроксония, тафелевском наклоне и кажущейся величине тока обмена определяли в диапазоне потенциалов 140–150 мВ. При снятии поляризационных кривых начальный катодный потенциал был выше потенциала нулевого тока по абсолютной величине на цинковом и алюминиевом катодах на 100 мВ, а на медном электроде — на 600–700 мВ.

Ошибки в определении тафелевских констант незначительно зависели от кислотности электролита. Так, при кислотности электролита 0,09, 0,18 и 0,36 моль/л относительные ошибки (δ_x , %) тафелевских констант, полученных на медном катоде, составили соответственно $\delta_x = 1,25, 0,44$ и $0,35$, на цинковом — $1,18, 0,68$ и $0,79$, на алюминиевом — $2,71, 2,29$ и $0,6$.

Как известно, плотность тока разряда гидроксония в водных растворах зависит от кислотности электролита. В случае алюминиевого катода наблюдается отрицательное влияние добавок флокулянта и лигносульфоната на плотность катодного тока, что, возможно, связано с пассивацией алюминия в кислых растворах. На цинковом электроде плотность тока разряда при введении флокулянта снижается с повышением кислотности электролита. На медном катоде добавка отрицательно заряженного ПАВ (ЛСТ) незначительно на $(0,5–2,0 \text{ мА/см}^2)$ увеличивает плотность тока при всех изученных потенциалах, а введение положительно заряженного ПАВ (флокулянта) ее снижает.

Полученный кажущийся ток обмена на всех катодах в основном возрастал с увеличением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 моль/л. Самые низкие его значения (от $5,9 \cdot 10^{-13}$ до $2 \cdot 10^{-11} \text{ А/см}^2$) зафиксированы при изучении разряда гидроксония на алюминиевом катоде. Добавки ПАВ при этом на 1–2 порядка повышали этот параметр. На цинковом и медном катодах кажущийся ток обмена изменялся от $1 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ до $1 \cdot 10^{-4}$. Добавка флокулянта Бесфлок К6645 снижала этот показатель, а введение ЛСТ, наоборот, увеличивало.

Результаты определения плотности тока на разных катодах при $E = -(950 \div 1100) \text{ мВ}$ приведе-

Таблица 2. Плотность тока (мА/см^2) на катодах при разных концентрациях H_2SO_4 в электролите

Table 2. Current density (mA/cm^2) on cathodes at different H_2SO_4 concentrations in electrolyte

Материал катода	$\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л		
	0,09	0,18	0,36
Zn	$7,61 \pm 1,26$	$15,2 \pm 2,51$	$28,8 \pm 4,76$
Al	$7,72 \pm 1,02$	$10,71 \pm 1,42$	$42,92 \pm 5,71$
Cu	$54,0 \pm 10,4$	$99,0 \pm 19,0$	$187,0 \pm 35,9$

ны в табл. 2. Как видно, плотность тока на катодах увеличивается с повышением кислотности электролита. На алюминиевом катоде наблюдается наибольшее ее возрастание при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,36 \text{ М}$, что связано с сульфатообразованием при низких концентрациях кислоты в электролите. Максимальная плотность тока зафиксирована на медном катоде, что, возможно, связано с высокими показателями электропроводности меди по сравнению с цинком и алюминием.

Самое высокое среднее значение тафелевского наклона при трех рассмотренных кислотностях электролита по абсолютной величине было зафиксировано при проведении замеров на цинковом катоде без добавок ПАВ ($B = -0,377 \pm 0,012$) и в присутствии ЛСТ ($-0,451 \pm 0,014$). Низкие его значения получены на алюминиевом катоде: так, при замерах без добавок средняя величина B составляла $-0,102$, а присутствие ПАВ изменяло ее незначительно. Константы тафелевского наклона обратно пропорциональны кажущимся коэффициентам переноса (α). Средние его показатели для цинкового электрода составили $-0,0732 \pm 0,009$, для алюминиевого $\alpha = -0,264 \pm 0,007$, для медного $\alpha = -0,196 \pm 0,003$. Добавки ПАВ увеличивали коэффициент переноса всего на 1–3 %. С повышением кислотности электролита с 0,09 до 0,36 моль/л коэффициент переноса возрастал в 1,3 раза в отсутствие добавок и в 1,13–1,15 раза при их наличии.

Таким образом, зафиксированное влияние незначительных добавок ПАВ на тафелевские наклоны, коэффициенты переноса и токи обмена, а также отрицательное воздействие катионного флокулянта на скорость разряда гидроксония свидетельствуют о реализации процесса по механизму смешанной кинетики.

На втором этапе экспериментов разряд гидро-

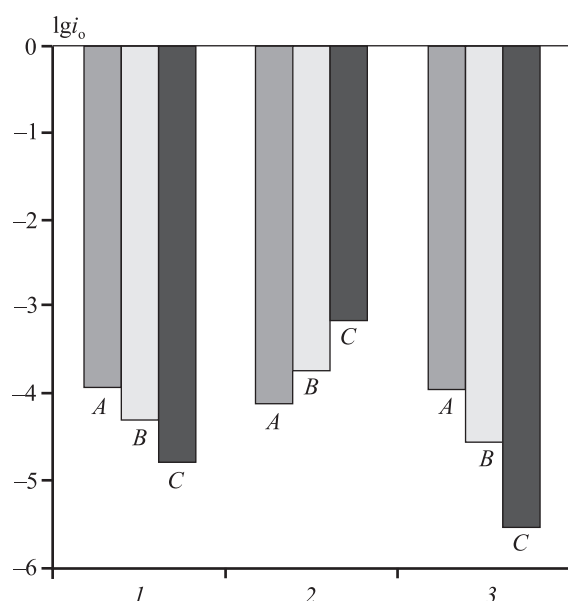


Рис. 1. Изменение логарифма кажущегося тока обмена разряда гидроксония на медном катоде в зависимости от кислотности электролита в следующих режимах исследования

1 – потенциодинамические данные, $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ;

2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ;

3 – гальваностатические данные, $E = -(770 \div 910)$ мВ

Содержание в электролите H_2SO_4 , моль/л:

A – 0,09, B – 0,18, C – 0,36

Fig. 1. Change in the logarithm of apparent hydronium discharge exchange current on a copper cathode as a function of electrolyte acidity in the following research modes

1 – potentiodynamic data, $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV;

2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV;

3 – galvanostatic data, $E = -(770 \div 910)$ mV

H_2SO_4 content in electrolyte, mol/l: A – 0.09, B – 0.18, C – 0.36

ксония изучали только на медном катоде. На рис. 1 приведены данные по кажущемуся току обмена, полученные при разряде гидроксония на медном катоде в различных электрохимических условиях. Следует отметить, что для двух режимов значения i_0 снижались с возрастанием кислотности электролита. При этом зафиксированы значительные расхождения в полученных данных при $C_{H_2SO_4} = 0,36$ моль/л для всех трех составов электролита. Особенно это заметно в области катодных потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ мВ. Такая закономерность изменения кажущегося тока обмена связана с более высокими значениями тафелевского наклона по абсолютной величине при потенциостатических измерениях, чем при исследованиях в двух других режимах (рис. 2): $B = -0,423$ против $-0,133$ и $-0,198$.

Разряд иона гидроксония в водном растворе серной кислоты можно представить следующей реакцией:



Тогда формула для скорости прямой реакции примет вид

$$i_k = K(C_{H_3O^+})^n, \quad (4)$$

где K – константа, а порядок реакции (n) по иону гидроксония может быть рассчитан из уравнения

$$\lg i_k = \lg K + n \lg(C_{H_3O^+}). \quad (5)$$

Логарифмические зависимости плотности тока разряда гидроксония от концентрации серной кислоты в растворе при проведении измерений на медном электроде без добавок ПАВ показаны на рис. 3. Получены следующие значения порядка электрохимической реакции: $n = 0,891 \pm 0,184$ и $0,989 \pm 0,012$ при проведении электролиза соответственно в области потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ и $-(700 \div 850)$ мВ. В расчетах использовали среднюю величину плотности тока в пределах выбранного диапазона потенциалов. С уменьшением катод-

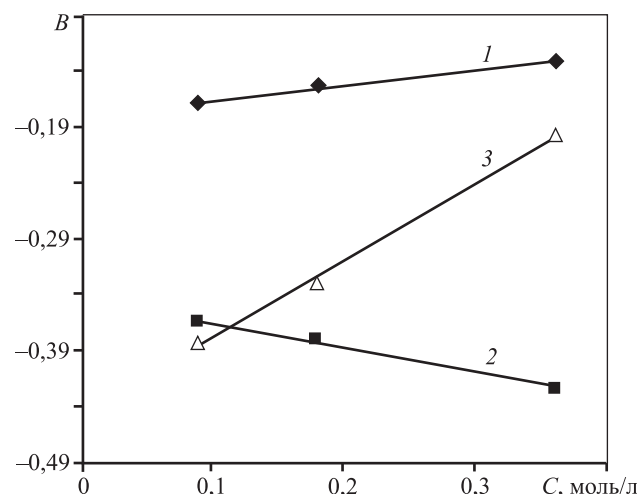


Рис. 2. Изменение тафелевских наклонов в зависимости от кислотности электролита на медном катоде в следующих режимах исследования

1 – потенциодинамические данные, $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ;

2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ;

3 – гальваностатические данные, $E = -(770 \div 910)$ мВ

Fig. 2. Change in Tafel slopes as a function of electrolyte acidity on a copper cathode in the following research modes

1 – potentiodynamic data, $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV;

2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV;

3 – galvanostatic data, $E = -(770 \div 910)$ mV

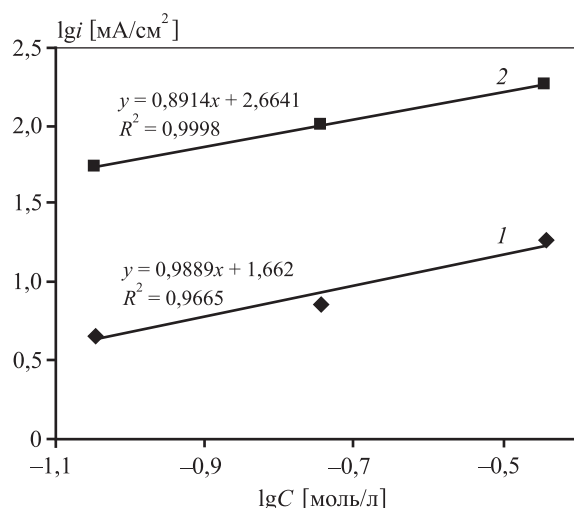


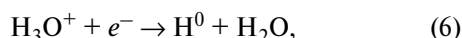
Рис. 3. Логарифмическая зависимость изменения плотности тока от концентрации гидроксоний-иона (C) в электролитах в следующих режимах исследования

1 – данные при скорости развертки $v = 1$ мВ/с, $E = -(700 \div 850)$ мВ; 2 – потенциостатические данные, $E = -(950 \div 1100)$ мВ

Fig. 3. Logarithmic dependence of current density as a function of hydronium ion concentration (C) in electrolytes in the following research modes

1 – data at a sweep rate of $v = 1$ mV/s, $E = -(700 \div 850)$ mV; 2 – potentiostatic data, $E = -(950 \div 1100)$ mV

ных потенциалов порядок реакции возрастал, что, возможно, связано с изменением механизма процесса. Принимая, что на начальной стадии процесс протекает с образованием атомарного водорода по схеме



то рассчитанное нами значение $n \sim 1$ вполне коррелирует с предположением, что с уменьшением поляризации электрода изменяется механизм процесса, при этом доля электрохимической кинетики возрастает в области смешанной кинетики [28].

В табл. 3 приведены результаты расчета порядка реакции при проведении разряда гидроксония на цинковом, алюминиевом и медном катодах при линейной развертке 1 мВ/с в области $E = -1000 \div -1150$ мВ (см. табл. 1).

Из данных табл. 3 видно, что введение флокулянта Бесфлок К6645 снижает порядок реакции гидроксония на всех катодах и особенно на алюминиевом, который используется в аппаратурном оформлении электролиза цинка. Связано это с тем, что для алюминия очень агрессивна серная кислота средних концентраций, так как в этих ус-

Таблица 3. Расчетные значения порядка реакции разряда гидроксония в серной кислоте на разных катодах с добавкой ПАВ и без нее

Table 3. Calculated reaction order of hydronium discharge in sulfuric acid on different cathodes with and without surfactant addition

Бесфлок К6645, мг/л	Материал катода	n	$\pm \delta_x$
–	Zn	1,33	0,22
	Al	0,75	0,10
	Cu	0,99	0,19
50	Zn	1,27	0,10
	Al	0,38	0,17
	Cu	0,90	0,16

ловиях она обладает окислительными свойствами, что приводит к пассивации поверхности металла. При их взаимодействии образуется сульфат алюминия и выделяется водород. Особенно это должно проявляться при невысоких потенциалах разряда гидроксония.

Отложение сульфатов на алюминиевом катоде и добавка высокомолекулярного ПАВ способствуют увеличению сопротивления разряда катионов водорода и других положительно заряженных ионов, например цинка, если бы они присутствовали в электролите. Порядок реакции разряда гидроксония на цинковом электроде выше единицы, что, по-нашему мнению, можно объяснить участием в акте разряда по реакции (3) большего числа катионов гидроксония, чем, например, на медном электроде.

Закключение

В работе была поставлена задача исследовать электрохимические показатели разряда водорода на электродах, изготовленных из цинка, алюминия и меди. Выбор материалов катодов связан с технологией промышленного электролиза цинка, учитывая, что он первоначально осаждается на алюминиевых катодах, затем на восстановленном цинковом осадке с включением в него примесей меди из электролита.

Для решения этой проблемы использовали потенциостатические, гальваностатические и потенциодинамические замеры плотности тока при

скорости развертки 1 мВ/с и интенсивном перемешивании раствора магнитной мешалкой. Определены значения стационарных потенциалов, тафелевского наклона, порядка реакции, кажущихся токов обмена и коэффициентов переноса. Показано, что электрохимические показатели значительно зависят от области катодных потенциалов, в которой они определяются, и от применяемых методов их расчета.

Полученный кажущийся ток обмена на всех катодах в основном повышается с увеличением кислотности электролита (H_2SO_4) с 0,09 до 0,36 моль/л. Самые низкие его значения $i_0 = 5,9 \cdot 10^{-13} \div 2 \cdot 10^{-11}$ А/см² зафиксированы при изучении разряда гидроксония на алюминированном катоде. На цинковом и медном катодах они изменяются от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ А/см². Средняя плотность тока в области катодных потенциалов $E = -(950 \div 1100)$ мВ составила по абсолютной величине 0,0204 А/см² на алюминированном, 0,0401 А/см² на цинковом и 0,1133 А/см² на медном катодах соответственно. Наибольшая плотность тока зафиксирована на медном катоде, что, возможно, связано с высокими показателями электропроводности его материала по сравнению с цинковым и алюминированным электродами.

Отмечено, что влияние разноразряженных ПАВ на электродный процесс практически одинаково при снятии потенциометрических кривых в различных областях катодных потенциалов. Экспериментально зафиксировано, что небольшие количества добавок ПАВ заметно изменяют скорость процесса разряда гидроксония. Это, по-видимому, возможно, если процесс протекает в области смешанной кинетики. С уменьшением поляризации электрода, как мы полагаем, изменяется механизм процесса разряда водорода, при этом доля электрохимической кинетики будет возрастать в области смешанной кинетики.

Полученные в работе данные по электрохимическим параметрам разряда водорода в широкой области потенциалов на катодах, изготовленных из разных металлов, по влиянию кислотности электролита на поведение ПАВ в процессе электролиза, по нашему мнению, позволят расширить знание о технологии электролиза цинка.

Литература/References

1. Пономарев Д.А., Плотникова М.Д., Шеин А.Б., Рубцов А.Е. Исследование защитного действия произ-

водных тиазола и тиадиазола на малоуглеродистой стали в растворе соляной кислоты. *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия*. 2018. Вып. 3(31). С. 349—359. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-349-359.

Ponomarev D.A., Plotnikova M.D., Shein A.B., Rubtsov A.E. Study of the protective action of thiazole and thiadiazole derivatives on low-carbon steel in hydrochloric acid solution. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*. 2018. No. 3(31). P. 349—359 (In Russ.).

2. Шеин А.Б., Плотникова М.Д., Рубцов А.Е. Защитные свойства ряда производных тиадиазола в растворах серной кислоты. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62 (7). С. 123—129. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5968.

Shein A.B., Plotnikova M.D., Rubtsov A.E. Protective properties of a number of thiadiazole derivatives in sulfuric acid solutions. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2019. Vol. 62 (7). 123—129 (In Russ.).

3. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Балыбин Д.В., Кичигин В.И., Крыльский Д.В. Кинетика и природа замедленной стадии реакции катодного выделения водорода на железе в водных и водно-этиленгликолевых растворах HCl в присутствии о-фторфенилбигуанидина. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. No. 11. С. 1045—1052. DOI: 10.7868/S0424857013110133.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I., Kryl'Skii D.V. Kinetics and nature of the slow stage of cathodic hydrogen evolution on iron in aqueous and water-ethylene-glycol solutions of HCl in the presence of o-fluorophenylbiguanidine. *Russ. J. Electrochemistry*. 2013. Vol. 49. No. 11. P. 1045—1052.

4. Мокрушин М.А., Шеин А.Б., Рубцов А.Е. Поиск потенциальных ингибиторов коррозии в ряду серосодержащих органических соединений. *Вестн. Перм. ун-та. Сер. Химия*. 2017. Т. 27. Вып. 3. С. 271—278. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-271-278.

Mokrushin M.A., Shein A.B., Rubtsov A.E. The search of potential corrosion inhibitors in a series of sulfur-containing organic substances. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*. 2017. Vol. 27. No. 3. P. 271—278 (In Russ.).

5. Solmaz R., Anzinger A., Paschen P. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. No. 20. P. 5941—5952. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.055.

6. Solmaz R., Anzinger A., Paschen P. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2008. Vol. 312. No. 1. P. 7—17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.

7. Балыбин Д.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кузина О.Ю. Влияние пиридина на кинетику реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах. *Вестник ТГУ*. 2013. Т.18. Вып. 5. С. 2178—2184.
Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Yu. Influence of pyridine on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron in acidic chloride solutions. *Vestnik Tomskogo universiteta*. 2013. Vol. 18. Iss. 5. P. 2178—2184 (In Russ.).
8. Deyab M.A. Hydrogen generation during the corrosion of carbon steel in crotonic acid and using some organic surfactants to control hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. No. 31. P. 13511—13519. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.08.016.
9. Keera S.T., Deyab M.A. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. Vol. 266. No. 1-3. P. 129—140. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.05.069.
10. Vittal R., Gomathi H., Kim K.J. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. *Adv. Colloid Int. Sci.* 2006. Vol. 119. No. 1. P. 55—68. DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.004.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Балыбин Д.В., Кузина О.Ю., Крыльский Д.В. Влияние о-фторфенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в водных растворах HCl. *Наукоемкие технологии*. 2012. Т. 12. No. 11. С. 52—58.
Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kuzina O.Yu., Krylsky D.V. Effect of o-fluorophenylbiguanidine on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on iron and its diffusion through a steel membrane in aqueous solutions of HCl. *Naukiemkie tekhnologii*. 2012. Vol. 12. No. 11. P. 52—58 (In Russ.).
12. Колесников А.В., Козлов П.А. Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различных плотностях тока. *Цветные металлы*. 2018. No. 8. С. 45—49. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.05.
Kolesnikov A.V., Kozlov P.A. The effect of pyridine on zinc electrolysis at various current densities. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 8. P. 45—49 (In Russ.).
13. Козлов П.А., Колесников А.В. Особенности электролиза цинка в присутствии пиридина. *Цветные металлы*. 2020. No. 5. С. 72—76.
Kozlov P.A., Kolesnikov A.V. Features of zinc electrolysis in the presence of pyridine. *Tsvetnye metally*. 2020. No. 5. P. 72—76 (In Russ.).
14. Колесников А.В., Агеев Е.И. Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. No. 2. С. 229—235. DOI: 10.17308/ksmf.2021.23/000.
Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. Features of the discharge of zinc in a background sodium sulfate solution under stirring conditions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2021. Vol. 23. No. 2. P. 229—235 (In Russ.).
15. Du J., Gonzalez J.A. A nickel (II) complex of 2, 6-pyridinedicarboxylic acid ion, an efficient electrocatalyst for both hydrogen evolution and oxidation. *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 516. P. 111947. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111947.
16. Văduva C.C., Centomo Liana, Monteith Gary. Catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in the presence of benzylamine. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. No. 12. P. 6994—7001. DOI :10.1016/j.ijhydene.2011.03.076.
17. Gomes A., da Silva Pereira M.I. Zn electrodeposition in the presence of surfactants: Pt I. Voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. No. 3. P. 863—871 DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.025.
18. Gomes A., da Silva Pereira M.I. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51. No. 7. P. 1342—1350. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.06.023.
19. Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi S.A. Effect of surfactants on electrocatalytic performance of copper nanoparticles for hydrogen evolution reaction. *J. Molec. Liq.* 2016. Vol. 222. P. 1068—1075. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.013.
20. Gürten A.A. The primary study on the effects of primer alcohols on the hydrogen evolution reaction on silver electrode. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. Vol. 28. No. 10. P. 1083—1088. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00233-1.
21. Колесников А.В. Электровосстановление цинка из фоновых растворов сульфата натрия в присутствии катионных и анионных флокулянтов. *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 49. No. 2. С. 130—136.
Kolesnikov A.V. Electroreduction of zinc from a background solution of sodium sulfate in the presence of cationic and anionic flocculants. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2017. Vol. 49. No. 2. P. 130—136 (In Russ.).
22. Alfantazi A.M. An investigation the effects of orthophenylenediamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 69 (1-3). P. 99—107. DOI: 10.1016/s0304-386x(03)00030-6.
23. Куреев С.Ю., Куреева С.Н. Электроосаждение индия из сульфатного электролита с галогенид-анионами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64 (10). С. 53—57. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.

- Kireev S.Yu., Kireeva S.N.* Indium electrodeposition from sulfate electrolyte with halide anions. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2021. Vol. 64 (10). P. 53—57 (In Russ.).
24. *Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Долгих О.В.* Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. No. 4. С. 446—452. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/933/1015>.
- Sapronova L.V., Sotskaya N.V., Dolgikh O.V.* Kinetics of nickel electrodeposition from complex electrolytes containing amino acids. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2013. Vol. 15. No. 4. P. 446—452 (In Russ.).
25. *Колесников А.В., Агеенко Е.И.* Разряд ионов гидроксония на металлических катодах в присутствии пиридина. *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 63. No. 8. С. 58—63. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-63-8-58.
- Kolesnikov A.V., Ageenko E.I.* The effect of pyridine on the electrochemical parameters of the hydroxonium discharge at the copper cathode. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2019. Vol. 60. No. 12. P. 58—63 (In Russ.).
26. *Эткинс П.У.* Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1980.
- Atkins P.U.* Physical chemistry. Vol. 2. Moscow: Mir, 1980 (In Russ.).
27. *Скорчеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. 4-е изд. Л.: Химия, 1974.
- Skorchelletti V.V.* Teoreticheskaya elektrokhiimiya. 4 izd. Leningrad: Khimiya, 1974 (In Russ.).
28. *Dickinson E.J.F., Wain A.J.* The butler-volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *J. Electroanal. Chem.* 2020. Vol. 872. P. 114145. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
29. *Kear G., Walsh F.C.* The characteristics of a true Tafel slope. *Corros. Mater.* 2005. Vol. 30. No. 6. P. 51—55.
30. *Murthy A.P., Theerthagiri J., Madhavan J.* Insights on Tafel constant in the analysis of hydrogen evolution reaction. *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122. No. 42. P. 23943—23949. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07763.
31. *Круммалик Л.И.* Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.
- Krishtalik L.I.* Electrode reactions. The mechanism of an elementary act. Moscow: Nauka, 1982 (In Russ.).

Термодинамика влияния легирования на фазообразование при кристаллизации алюмоматричных композитов с экзогенным армированием

© 2022 г. Е.С. Прусов¹, В.А. Кечин¹, В.Б. Деев^{2,3}, П.К. Шуркин³

¹ Владимирский государственный университет (ВлГУ) имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

² Уханьский текстильный университет, г. Ухань, Китай

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

Статья поступила в редакцию 14.04.2022 г., доработана 11.07.2022 г., подписана в печать 12.07.2022 г.

Аннотация: Проведена термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении и жидкофазной переработке литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием (Al–SiC, Al–B₄C). Показано, что без подавления формирования карбидов Al–Si–C и Al₄C₃ в диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав композитов системы Al–SiC в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °С лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °С тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇. В системах Al–SiC–Cu и Al–B₄C–Cu фазы SiC и B₄C стабильны во всем интервале кристаллизации и не взаимодействуют с алюминием или медью. В системе Al–SiC–Mg кристаллизация композитов, содержащих более 0,58 масс.% магния, заканчивается в 4-фазной области (Al) + Al₃Mg₂ + SiC + Mg₂Si. В системе Al–SiC–Ti завершение кристаллизации фиксируется в 3-фазной области (Al) + Al₃Ti + SiC. В системе Al–B₄C после подавления формирования фазы Al₄C₃ при отклонении от концентраций элементов, обеспечивающих 10 об.% B₄C, в сторону увеличения бора образуются бориды алюминия, а в сторону его снижения – свободный углерод. В равновесных условиях при концентрации кремния до 0,67 мас.% кристаллизация системы Al–B₄C–Si заканчивается в 4-фазной области (Al) + B₄C + AlB₁₂ + Al₈SiC₇, а при более высоком содержании кремния – в области (Al) + Si + AlB₁₂ + Al₈SiC₇. В системе Al–B₄C–Ti при содержании титана менее 0,42 мас.% кристаллизация завершается в 3-фазной области (Al) + TiB₂ + B₄C.

Ключевые слова: литые алюмоматричные композиты, термодинамическое моделирование, легирование, фазообразование, экзогенное армирование.

Прусов Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов», ВлГУ (600000), г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: eprusov@mail.ru.

Кечин В.А. – докт. техн. наук, зав. кафедрой «Технологии функциональных и конструкционных материалов», ВлГУ. E-mail: kechin@vlsu.ru.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, профессор факультета машиностроения и автоматизации, Уханьский текстильный университет (Textile Road, 1, Hongshan District, Wuhan, 430073, P.R. China); гл. науч. сотрудник лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», профессор кафедры «Обработка металлов давлением» (ОМД), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Шуркин П.К. – канд. техн. наук, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru

Для цитирования: Прусов Е.С., Кечин В.А., Деев В.Б., Шуркин П.К. Термодинамика влияния легирования на фазообразование при кристаллизации алюмоматричных композитов с экзогенным армированием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 32–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-32-41.

Thermodynamics of the effect of alloying on phase formation during crystallization of aluminum matrix composites with exogenous reinforcement

E.S. Prusov¹, V.A. Kechin¹, V.B. Deev^{2,3}, P.K. Shurkin³

¹ Vladimir State University (VLSU) n.a. A. and N. Stoletovs, Vladimir, Russia

² Wuhan Textile University, Wuhan, China

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

Received 14.04.2022, revised 11.07.2022, accepted for publication 12.07.2022

Abstract: A thermodynamic assessment of the effect of alloying elements (Si, Mg, Cu, Ti) on phase formation processes during the production and liquid-phase processing of cast aluminum matrix composite materials with exogenous reinforcement (Al–SiC, Al–B₄C) was carried out.

It was shown that without suppressing Al–Si–C and Al_4C_3 carbide formation in the range of carbon concentrations from 0 to 4.5 wt.%, the equilibrium phase composition of Al–SiC composites in the solid state at 423 to 575 °C lies in the (Al) + Si + Al_4SiC_4 three-phase region, and the Al_4SiC_4 ternary carbide is replaced by the Al_8SiC_7 compound at a temperature below 423 °C. SiC and B_4C phases in Al–SiC–Cu and Al– B_4C –Cu systems are stable in the entire crystallization range and do not interact with aluminum or copper. In the Al–SiC–Mg system, the crystallization of composites containing more than 0.58 wt.% magnesium ends in the (Al) + Al_3Mg_2 + SiC + Mg_2Si four-phase region. In the Al–SiC–Ti system, the end of crystallization is observed in the (Al) + Al_3Ti + SiC three-phase region. In the Al– B_4C system, once Al_4C_3 phase formation is suppressed, aluminum borides are formed with a deviation from the concentrations of elements providing 10 vol.% B_4C towards boron increase and free carbon is formed with a deviation towards boron decrease. Under equilibrium conditions, Al– B_4C –Si system crystallization ends in the (Al) + B_4C + AlB_{12} + Al_8SiC_7 four-phase region (at a silicon content of up to 0.67 wt.%, and in the (Al) + Si + AlB_{12} + Al_8SiC_7 region at a higher silicon content. In the Al– B_4C –Ti system, crystallization ends in the (Al) + TiB_2 + B_4C three-phase region at a titanium content of less than 0.42 wt.%.

Keywords: cast aluminum matrix composites, thermodynamic modeling, alloying, phase formation, exogenous reinforcement.

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

Kechin V.A. – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of FCMT, VLSU. E-mail: kechin@vlsu.ru.

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

Shurkin P.K. – Cand. Sci. (Eng.), engineer, Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

For citation: Prusov E.S., Kechin V.A., Deev V.B., Shurkin P.K. Thermodynamics of the effect of alloying on phase formation during crystallization of aluminum matrix composites with exogenous reinforcement. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 32–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-32-41.

Введение

Современные условия диктуют постоянно растущие требования к свойствам и характеристикам применяемых материалов. Литые алюмоматричные композиты, армированные микро- и наноразмерными частицами высокомодульных тугоплавких соединений, в настоящее время становятся все более востребованными в различных отраслях промышленности развитых стран мира, что обусловлено возможностью достижения более высоких функциональных и конструкционных характеристик по сравнению со многими традиционными сплавами [1–3]. Интерес исследователей и специалистов к таким материалам в значительной степени обусловлен широкими возможностями для управления свойствами композитов за счет варьирования физико-химической природы компонентов, их соотношений, структурно-морфологических характеристик армирующих частиц и других факторов [4]. В частности, литые композиционные материалы (КМ) на основе алюминиевых сплавов отличаются высокими показателями удельной прочностью, модулем упругости, сопротивлением усталости, демпфирующей способностью, а также повышенной жаро- и износостойкостью в широком температурно-силовом интервале эксплуатации [5–7].

Перспективы дальнейшего расширения объемов промышленного освоения литых алюмоматричных композитов неразрывно связаны с необходимостью решения проблем технологического характера, обусловленных плохой смачиваемостью экзогенных армирующих частиц матричными алюминиевыми расплавами [8]. Во многих системах матрица–частица наблюдается полное отсутствие смачивания даже при длительных выдержках и высоких перегревах расплава, что в ряде случаев приводит к невозможности получения КМ на основе таких систем литейно-металлургическими методами [9].

В других случаях недостаточная смачиваемость армирующих частиц может приводить к нестабильному качеству получаемых композитов, а также к существенному снижению достигаемого уровня свойств материалов по сравнению с теоретически прогнозируемым [10]. Для улучшения смачиваемости экзогенных частиц и повышения уровня адгезионных связей на межфазных границах в настоящее время используются подходы, ориентированные на увеличение поверхностной энергии частиц, уменьшение поверхностного натяжения матричного расплава и межфазной энергии твердого тела на границе с расплавом, а также на иницирование

контролируемых химических реакций на границах раздела матрица—частица [11—13].

Вместе с тем избыточное химическое взаимодействие между материалом матрицы и армирующими частицами является нежелательным, поскольку может приводить к частичной или полной деградации армирующей фазы и значительному изменению химического и фазового составов матричного сплава, что будет сопровождаться ухудшением эксплуатационных свойств литых заготовок [14—16].

Таким образом, получение металлургически методами качественных алюмоматричных композитов с заданным уровнем свойств требует, с одной стороны, обеспечения необходимой степени адгезионного взаимодействия на границах раздела фаз, а с другой, — ограничения процессов взаимной диффузии и интенсивных химических реакций между матричным расплавом и армирующими частицами. Присутствие различных легирующих элементов в матричном расплаве может существенно изменять характер взаимодействия армирующих частиц с матрицей, выступая в качестве одного из основных факторов управления процессами структуро- и фазообразования литых алюмоматричных композитов [17].

В частности, использование определенных легирующих элементов может способствовать повышению смачиваемости экзогенных армирующих частиц за счет уменьшения межфазной энергии на границе контакта твердой и жидкой фаз, а также приводить к химической активации смачивания за счет формирования различных продуктов взаимодействия. Прогнозные оценки формирования структуры и фазового состава литейных сплавов и композитов на их основе под влиянием легирующих элементов в различных температурно-концентрационных условиях могут быть осуществлены путем термодинамического моделирования по методологии CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [18—20]. Целесообразность использования подобного подхода ранее была продемонстрирована при проектировании литых эндогенно-армированных алюмоматричных композитов гибридного состава [21].

Целью настоящей работы являлась термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении или жидкофазной переработке литых композиционных материалов с экзогенным армированием (Al—SiC, Al—B₄C).

Методика исследований

Влияние легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на взаимодействие компонентов и формирование фазового состава при получении и жидкофазной переработке литых композиционных материалов Al—SiC и Al—B₄C моделировали с использованием методологии CALPHAD путем построения интересующих фрагментов фазовых диаграмм многокомпонентных систем. Построение поли-термических разрезов осуществляли с использованием программного пакета Thermo-Calc v.5.0 («Thermo-Calc Software AB», Швеция) по схеме Al — [Si, Mg, Cu или Ti] — [SiC или B₄C] для концентрации экзогенной армирующей фазы в композите 10 об.% (11,67 мас.% SiC и 9,39 мас.% B₄C) и диапазонов содержания легирующих элементов, соответствующих распространенным маркам промышленных алюминиевых сплавов рассматриваемых систем.

Особое внимание при моделировании было уделено композитам на основе матричных сплавов АК12, АМгбл и АМ5 (ГОСТ 1583-93), для которых задавались усредненные содержания основного легирующего элемента. Технологически значимый диапазон температур для металлургического получения и жидкофазной переработки данных КМ был принят равным 700—950 °С. Исходя из наличия основных фаз, необходимых для расчета, были выбраны базы данных и сделаны допущения о невозможности формирования отдельных фаз.

Например, в случае композита на основе SiC не предполагалось разложение двойного соединения при относительно низких температурах. По этой причине для фиксирования необходимой доли SiC были намеренно подавлены некоторые фазы. На основании стехиометрических соотношений В : С и Si : С в соединениях B₄C и SiC были выбраны соответствующие концентрации элементов. Информация о базах данных, выбранных составах и допущениях представлена в таблице.

База данных TTA15 при указанных содержаниях элементов В и С не содержит фазу B₄C, поэтому при моделировании системы Al—B₄C выбор был сделан в пользу базы TCA14. В свою очередь, несмотря на то, что в базе TCA14 имеется фаза SiC, при попытке расчета с указанными концентрациями Si и С происходит ошибка. Вероятно, последнее связано с неполнотой базы данных TCA14 применительно к конкретному содержанию

Исходные данные и допущения, принятые при термодинамическом моделировании литых алюмоматричных композитов систем Al – [Si, Mg, Cu или Ti] – [SiC или B₄C]

Input data and assumptions made at the thermodynamic modeling of Al – [Si, Mg, Cu or Ti] – [SiC or B₄C] cast aluminum matrix composites

Al–X–Y		База данных	Состав материала, мас.%		Подавление формирования фаз
X	Y		Армирующая фаза	Легирующие элементы	
SiC	Cu	TTAl5	8,4 Si 3,5 C	0–6 Cu 5 Cu в сплаве AM5	Al ₄ C ₃ , Al ₄ SiC ₄ , Al ₈ SiC ₇ , SILICON
	Mg			0–14 Mg 6,5 Mg в сплаве AMг6л	
	Ti			0–5 Ti	
B ₄ C	Si	TCA14	7,39 B 2,0 C	0–14 Si 12 Si в сплаве АК12	Al ₄ C ₃
	Cu			0–6 Cu 5 Cu в сплаве AM5	
	Mg			0–14 Mg 6,5 Mg в сплаве AMг6л	
	Ti			0–5 Ti	

10 об.% SiC. В этой связи для моделирования системы Al–SiC использовали базу TTA15.

Сечения диаграмм строились исходя из концентрации элементов и температуры. Общий вид сечения представлял собой фрагмент диаграммы состояния, позволяющий оценить равновесный фазовый состав при изменении температуры с линии ликвидуса до комнатной. В случае наличия сложных фазовых превращений, сопровождающихся значительным количеством областей фазовых равновесий, область, отвечающая за эти трансформации, была увеличена и представлена в виде фрагмента диаграммы с характерными температурами и концентрациями легирующего компонента.

Результаты и их обсуждение

В системе Al–SiC в случае включения в расчет карбидов Al–Si–C, Al₄C₃, а также свободного кремния существование равновесной фазы SiC невозможно во всем рассматриваемом температурном и концентрационном интервале (рис. 1). В диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав материала в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °C лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °C тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇.

Таким образом, при отсутствии каких-либо легирующих элементов в составе матричного материала в системе Al–SiC происходит деградация армирующей фазы SiC за счет взаимодействия с алюминием. Следует отметить, что по экспериментальным данным работы [22] тройные соеди-

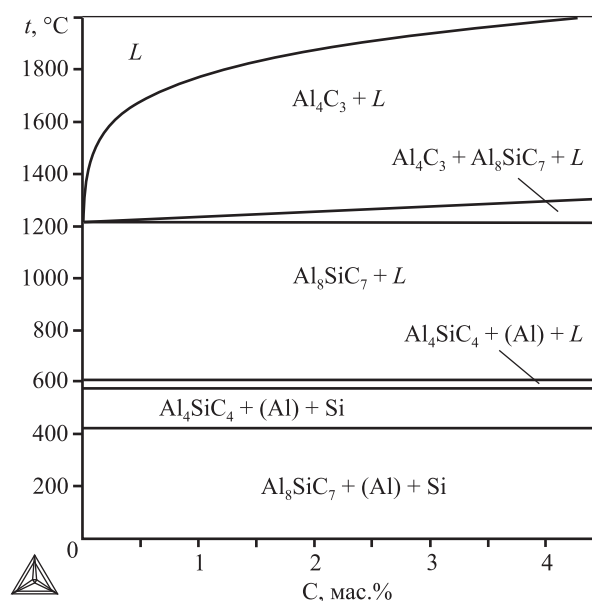


Рис. 1. Политермический разрез диаграммы состояния Al–Si–C без подавления фазы Al₄C₃

Fig. 1. Polythermal section of the Al–Si–C state diagram without Al₄C₃ phase suppression

нения Al_4SiC_4 и Al_8SiC_7 не формируются при взаимодействии алюминия с карбидом кремния при небольших перегревах расплава, что не является следствием термической нестабильности этих соединений, а объясняется кинетическими факторами, препятствующими достижению устойчивого равновесия.

При подавлении образования карбидов фаза SiC существует в технологически значимом интервале получения и жидкофазной переработки композитов (рис. 2). При увеличении концентрации углерода или снижении содержания кремния формируется свободный углерод, который впоследствии будет вступать во взаимодействие с алюминием, образуя фазу Al_4C_3 . Выбранные концентрации кремния и углерода (см. таблицу) обеспечивают стабильное существование 10 об.% SiC во всем интервале кристаллизации композиционного материала.

При моделировании системы Al—SiC—Cu выявлено, что фаза SiC стабильна во всем интервале кристаллизации и не вступает во взаимодействие с алюминием или медью (рис. 3). Как и в случае двойных сплавов, температура солидуса снижается с увеличением содержания меди и становится практически постоянной при 4,5 мас.% последней. Согласно диаграмме и проведенному расчету,

при 5 мас.% Cu полного растворения фазы Al_2Cu добиться невозможно. Тем не менее ее количество значительно изменяется с 8,95 мас.% при комнатной температуре до 1,38 мас.% вблизи температуры солидуса. В данной системе характер неравновесной кристаллизации существенно не отличается от равновесной, за исключением того, что фаза Al_2Cu в неравновесных условиях образуется из жидкости.

В системе Al—SiC—Mg можно было ожидать взаимодействия магния с кремнием, что сказалось бы на образовании фазы Mg_2Si одновременно с твердым раствором (Al) при концентрациях Mg свыше 2,24 мас.% (рис. 4). При этом температура начала ее образования монотонно снижается с 595 °C при 2,24 мас.% Mg до 531 °C при 14 мас.% Mg . Согласно расчетам кристаллизация композитов, содержащих более 0,58 мас.% Mg , заканчивается с формированием фазы Al_3Mg_2 . При этом температура ее образования, а следовательно, и область гомогенности, увеличиваются с ростом содержания магния, что приводит к повышению доли Al_3Mg_2 . Карбид кремния сохраняется в составе фазовой смеси в процессе кристаллизации.

При концентрации 6 мас.% Mg и комнатной температуре фазовый состав материала лежит в 4-фазной области $\text{Al}_3\text{Mg}_2 + \text{SiC} + \text{Mg}_2\text{Si} + (\text{Al})$.

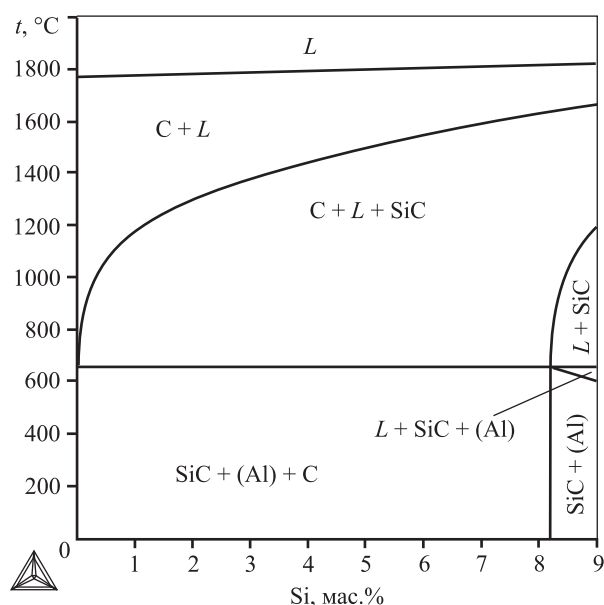


Рис. 2. Политермический разрез диаграммы состояния Al—Si—C с подавлением фазы Al_4C_3

Fig. 2. Polythermal section of the Al—Si—C state diagram with Al_4C_3 phase suppression

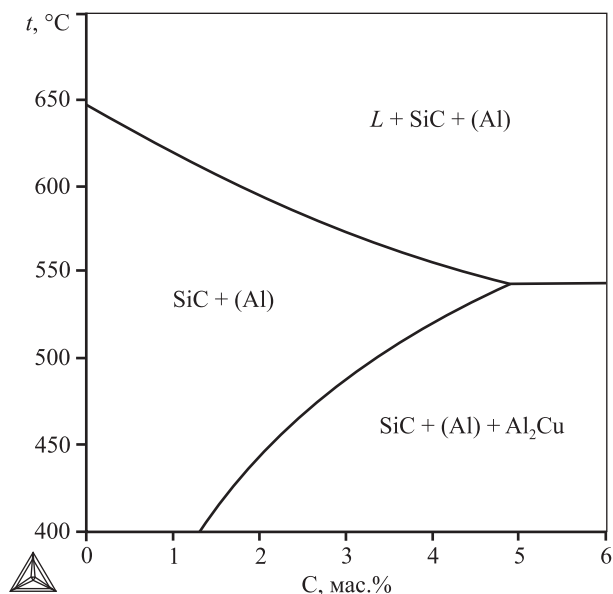


Рис. 3. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния Al—Si—C—Cu

Fig. 3. Fragment of the Al—Si—C—Cu state diagram polythermal section

С повышением температуры до уровня, близкого к линии солидуса, фаза Al_3Mg_2 полностью растворяется, в то время как доля Mg_2Si изменяется незначительно и составляет при указанных условиях около 0,6 мас.%. Неравновесная кристаллизация в данной системе будет отличаться формированием относительно низкотемпературных фаз Al_3Mg_2 и Mg_2Si из жидкой фазы.

В системе $\text{Al}-\text{Si}-\text{Ti}$ взаимодействие титана с армирующим компонентом начинается при температуре выше 1800°C с образованием нестехиометрического карбида титана, который в процессе кристаллизации растворяется с формированием фазы Al_3Ti и, вероятно, восстановлением некоторого количества SiC (рис. 5). С другой стороны, предположительно, при небольших перегревах композиционных расплавов формирования высокотемпературного карбида титана можно избежать, что позволит сделать поведение сплавов указанной системы схожим с поведением двойных сплавов $\text{Al}-\text{Ti}$ [23]. Последнее подразумевает окончание кристаллизации в области $\text{Al}_3\text{Ti} + (\text{Al})$, к которой добавляется карбид кремния.

В системе $\text{Al}-\text{B}_4\text{C}$ в случае включения в расчет фазы Al_4C_3 с ее формирования начинается кристаллизация сплавов, содержащих свыше 1 мас.% углерода (рис. 6). Несмотря на то, что при меньших концентрациях углерода первично образует-

ся фаза B_4C , дальнейшее снижение температуры инициирует формирование боридов алюминия AlB_2 и AlB_{12} , которые оставляют избыток углерода. Последний, в свою очередь, неизбежно образует с алюминием двойной карбид Al_4C_3 во всем

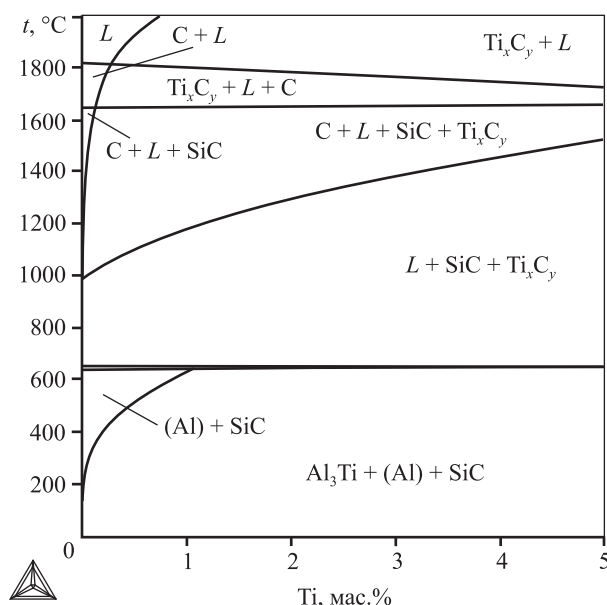


Рис. 5. Политермический разрез диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Ti}$

Fig. 5. Polythermal section of the $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Ti}$ state diagram

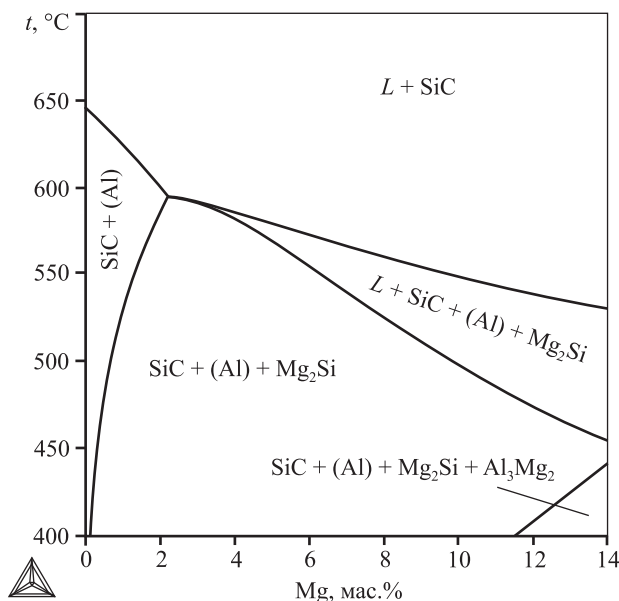


Рис. 4. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Mg}$

Fig. 4. Fragment of the $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{Mg}$ state diagram polythermal section

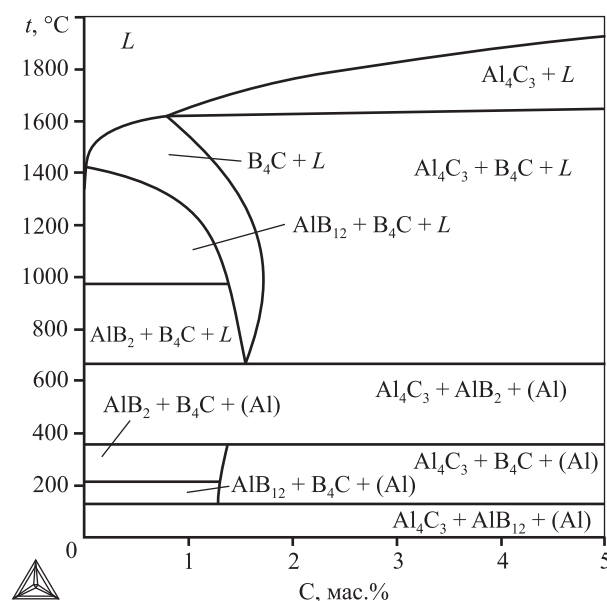


Рис. 6. Политермический разрез диаграммы состояния $\text{Al}-\text{B}-\text{C}$ без подавления фазы Al_4C_3

Fig. 6. Polythermal section of the $\text{Al}-\text{B}-\text{C}$ state diagram without Al_4C_3 phase suppression

рассматриваемом концентрационном интервале до 10 мас.% В и 5 мас.% С. Указанное явление не позволяет должным образом зафиксировать долю фазы B_4C в технологически значимом диапазоне температур и по окончании кристаллизации легированных сплавов.

После подавления формирования фазы Al_4C_3 при отклонении от выбранной концентрации, обеспечивающей 10 об.% B_4C , в сторону увеличения содержания бора закономерно образуются бориды алюминия, а в сторону снижения — свободный углерод (рис. 7). Аналогично в случае увеличения концентрации углерода появляется свободный углерод, а в случае снижения — бориды алюминия. Можно отметить, что указанные отклонения от формирования исключительно фазы B_4C распространяются на весь интервал кристаллизации рассматриваемого композита.

В системе $Al-B_4C-Si$ с добавлением кремния происходит преимущественно высокотемпературное формирование фазы Al_8SiC_7 , которая при некоторых концентрациях Si проявляет нестабильность и переходит в фазу Al_4C_4Si (рис. 8). Очевидно, что образование обеих фаз приводит к формированию свободного бора, который, взаимодействуя с алюминием, формирует соединение AlB_2 . Таким образом, в Si-содержащей системе

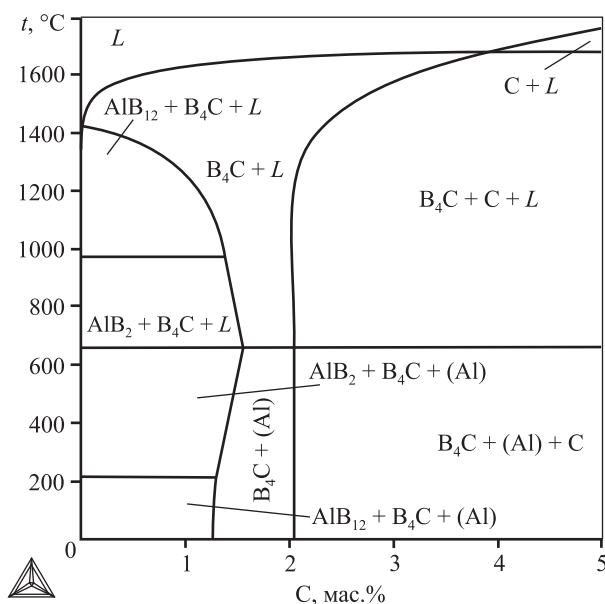


Рис. 7. Политермический разрез диаграммы состояния $Al-B-C$ с подавлением фазы Al_4C_3

Fig. 7. Polythermal section of the $Al-B-C$ state diagram with Al_4C_3 phase suppression

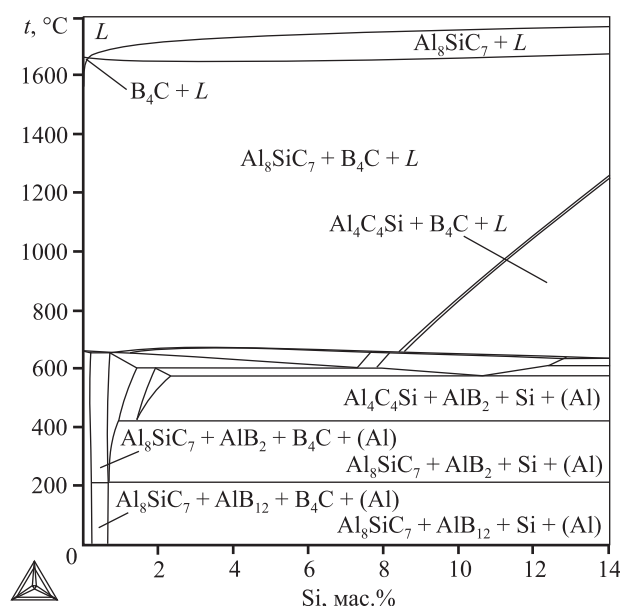


Рис. 8. Политермический разрез диаграммы состояния $Al-B-C-Si$

Fig. 8. Polythermal section of the $Al-B-C-Si$ state diagram

армирующая добавка B_4C проявляет высокую активность и имеет склонность к деградации. Тем не менее деградация не является полной, и фаза B_4C присутствует во всем рассматриваемом интервале содержания кремния. При 12 мас.% Si фаза B_4C отсутствует как при комнатной температуре, так и вблизи температуры солидуса. Помимо изменения долей фаз, при $t = 423^\circ C$ происходит трансформация соединения Al_8SiC_7 в Al_4C_4Si , что провоцирует увеличение доли фазы AlB_2 с повышением температуры. По расчетным данным, в равновесных условиях при содержании до 0,67 мас.% Si кристаллизация системы $Al-B_4C-Si$ заканчивается в 4-фазной области $(Al) + B_4C + AlB_{12} + Al_8SiC_7$, а при более высоком содержании кремния — в области $(Al) + Si + AlB_{12} + Al_8SiC_7$. Неравновесная кристаллизация данной системы вследствие сложных фазовых превращений содержит порядка 15 ступеней, которые в том числе включают в себя формирование карбида кремния по окончании кристаллизации.

Качественно диаграмма состояния $Al-B_4C-Cu$ выглядит аналогичной диаграмме $Al-SiC-Cu$ (рис. 9). Температура сольвуса монотонно повышается, а температура солидуса снижается с ростом содержания меди, что говорит о сужении двухфазной области $(Al) + B_4C$. При содержании 5 мас.% Cu возможна термообработка на твердый раствор

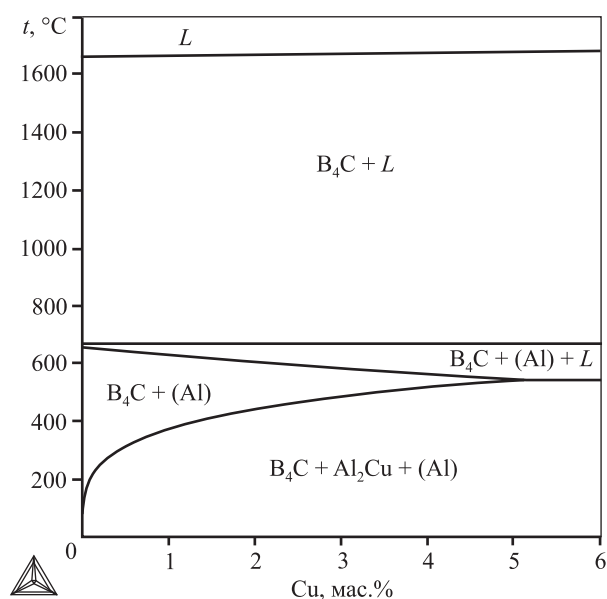


Рис. 9. Политермический разрез диаграммы состояния Al–B–C–Cu

Fig. 9. Polythermal section of the Al–B–C–Cu state diagram

при $t = 550$ °C. Вследствие этого при указанной температуре ожидается получение двухфазной микроструктуры, состоящей из (Al) и B_4C . Интересно, что при неравновесной кристаллизации в данной системе формируются свободный графит и диборид алюминия. Однако со снижением температуры, по-видимому, происходит обратное формирование B_4C . В отличие от равновесной кристаллизации при неравновесных условиях фаза Al_2Cu образуется из жидкости.

В системе Al– B_4C –Mg с увеличением содержания магния происходит формирование диборида алюминия (рис. 10). Температура его выделения последовательно увеличивается и достигает порядка 1000 °C при 13 мас.% Mg. Учитывая то, что эта фаза присутствует вплоть до завершения кристаллизации, снижая количество фазы B_4C , происходит также формирование свободного углерода. Важно отметить, что вследствие указанных эффектов при более чем 8 мас.% Mg фаза B_4C отсутствует в смеси, соответствующей окончанию кристаллизации. При 6 мас.% Mg основная разница между фазовым составом при 25 и 600 °C состоит только в изменении содержания фаз. В частности, следует отметить значительное снижение доли свободного углерода и диборида алюминия, что позволяет частично восстановить количество B_4C с 2 до 5,2 мас.%. Интересно, что неравновесная

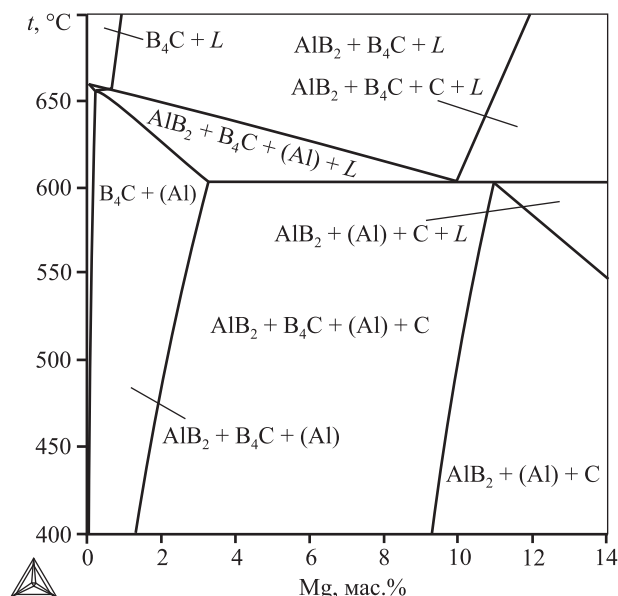


Рис. 10. Фрагмент политермического разреза диаграммы состояния Al–B–C–Mg

Fig. 10. Fragment of the Al–B–C–Mg state diagram polythermal section

кристаллизация показывает формирование фазы Al_3Mg_2 и заметное снижение температуры солидуса, что также сопровождается полным исчезновением B_4C .

В системе Al– B_4C –Ti вследствие формирования диборида титана фазовый состав значительно отличается от систем Al–Ti и Al– B_4C . При содержании Ti менее 0,42 мас.% кристаллизация заканчивается в 3-фазной области $TiB_2 + B_4C + (Al)$. В случае более высокой концентрации Ti дополнительно выделяется свободный углерод, что может сопровождаться образованием фазы TiC, присутствие которой в продуктах межфазного взаимодействия в системе Al– B_4C –Ti было подтверждено экспериментально [24]. В обоих случаях очевидна вероятность снижения содержания армирующей добавки за счет взаимодействия с алюминием и титаном. Вместе с тем присутствие боридов и карбидов титана в фазовом составе композита может являться благоприятным фактором, поскольку при их образовании на поверхности экзогенных частиц B_4C возможно формирование барьерных слоев, препятствующих появлению нежелательных карбидов и борокарбидов алюминия [25].

Выполненные прогнозные оценки влияния легирующих элементов на фазовый состав композиционных материалов систем Al–SiC и Al– B_4C

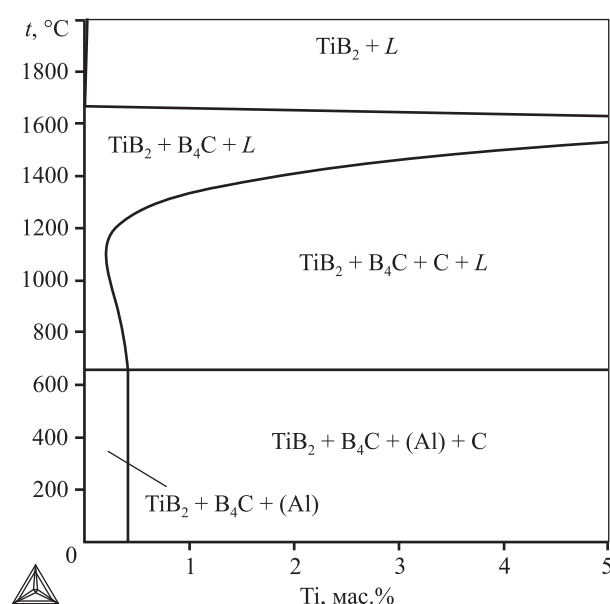


Рис. 11. Политермический разрез диаграммы состояния Al–B–C–Ti

Fig. 11. Polythermal section of the Al–B–C–Ti state diagram

могут быть полезны при выборе направлений экспериментального поиска путей управления процессами межфазного взаимодействия компонентов на стадии проектирования составов алюмоматричных композитов, получаемых металлургическими методами.

Заключение

Проведена термодинамическая оценка влияния легирующих элементов (Si, Mg, Cu, Ti) на процессы фазообразования при получении и жидкофазной переработке литых алюмоматричных композиционных материалов с экзогенным армированием (Al–SiC, Al–B₄C). Показано, что без подавления формирования карбидов Al–Si–C и Al₄C₃ в диапазоне концентраций углерода от 0 до 4,5 мас.% равновесный фазовый состав композитов системы Al–SiC в твердом состоянии при температурах от 423 до 575 °C лежит в 3-фазной области (Al) + Si + Al₄SiC₄, а ниже 423 °C тройной карбид Al₄SiC₄ заменяется соединением Al₈SiC₇.

В системах Al–SiC–Cu и Al–B₄C–Cu экзогенные частицы SiC и B₄C в равновесных условиях стабильны во всем интервале кристаллизации и не вступают во взаимодействие с алюминием или медью. В системе Al–SiC–Mg кристаллизация

композитов, содержащих более 0,58 мас.% магния, заканчивается в 4-фазной области (Al) + Al₃Mg₂ + SiC + Mg₂Si.

В системе Al–SiC–Ti завершение кристаллизации фиксируется в 3-фазной области (Al) + Al₃Ti + SiC. В системе Al–B₄C после подавления формирования фазы Al₄C₃ при отклонении от выбранной концентрации, обеспечивающей 10 об.% B₄C, в сторону увеличения бора закономерно образуются бориды алюминия, а в сторону снижения — свободный углерод. В системе Al–B₄C–Si с добавлением кремния происходит преимущественно высокотемпературное формирование фазы Al₈C₇Si, которая при некоторых концентрациях кремния проявляет нестабильность и переходит в фазу Al₄C₄Si.

В системе Al–B₄C–Ti при содержании титана менее 0,42 мас.% кристаллизация заканчивается в 3-фазной области (Al) + TiB₂ + B₄C; при его повышении дополнительно выделяется свободный углерод.

Полученные данные о процессах фазообразования в системах Al–SiC и Al–B₄C в присутствии различных легирующих элементов позволят целенаправленно управлять формированием структуры литых алюмоматричных композитов, армированных экзогенными керамическими частицами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>.

Acknowledgments: This research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 21-79-10432, <https://rscf.ru/project/21-79-10432/>).

Литература/References

1. Mortensen A., Llorca J. Metal matrix composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. Vol. 40. P. 243–270. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104511.
2. 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.
3. Pramanik S., Cherusseri J., Baban N.S., Sowntharya L., Kar K.K. Metal matrix composites: Theory, techniques, and applications. In: *Composite Materials* (Ed. Kar K.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2017. P. 369–411. DOI: 10.1007/978-3-662-49514-8_11.
4. Прусов Е.С., Панфилов А.А., Кечин В.А. Роль порошковых прекурсоров при получении композиционных сплавов жидкофазными методами. *Известия вузов.*

- Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2016. No. 2. С. 47—58.
- Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No 3. P. 308—316. DOI: 10.3103/S1067821217030154.
5. Kala H., Mer K.K.S., Kumar S. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites. *Proc. Mater. Sci.* 2014. Vol. 6. P. 1951—1960. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.229.
 6. 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.
 7. Prusov E.S., Panfilov A.A. Properties of cast aluminum-based composite alloys reinforced by endogenous and exogenous phases. *Russ. Metall. (Met.)*. 2011. No. 7. P. 670—674. DOI: 10.1134/S0036029511070123.
 8. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. Металлургия алюмоматричных композиционных сплавов: Монография. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2017.
Panfilov A.A., Prusov E.S., Kechin V.A. Metallurgy of aluminum matrix composite alloys: monograph. Vladimir: Vladimirovskii gosudarstvennii universitet im. A.G. imeni N.G. Stoletovych, 2017 (In Russ.).
 9. Delannay F., Froyen L., Deruyttere A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites. *J. Mater. Sci.* 1987. Vol. 22. P. 1—16.
 10. Malaki M., Fadaei Tehrani A., Niroumand B., Gupta M. Wettability in metal matrix composites. *Metals*. 2021. Vol. 11. Iss. 7. Art. 1034. DOI: 10.3390/met11071034.
 11. Eustathopoulos N., Voytovych R. The role of reactivity in wetting by liquid metals: A review. *J. Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. P. 425—437. DOI: 10.1007/s10853-015-9331-3.
 12. Hashim J., Looney L., Hashmi M.S.J. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 119. P. 324—328. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00975-X.
 13. Egry I., Ricci E., Novakovic R., Ozawa S. Surface tension of liquid metals and alloys — Recent developments. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 159. P. 198—212.
 14. Carotenuto G., Gallo A., Nicolais L. Degradation of SiC particles in aluminium-based composites. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 4967—4974.
 15. Chernyshova T.A., Rebrov A.V. Interaction kinetics of boron carbide and silicon carbide with liquid aluminium. *J. Less-Comm. Met.* 1986. Vol. 117. Iss. 1-2. P. 203—207.
 16. Pech-Canul M.I., Katz R.N., Makhlof M.M. Optimum parameters for wetting silicon carbide by aluminum alloys. *Metal. Mater. Trans. A: Phys. Metal. Mater. Sci.* 2000. Vol. 31. Iss. 2. P. 565—573.
 17. Prusov E.S., Deev V.B., Shurkin P.K., Arakelian S.M. The effect of alloying elements on the interaction of boron carbide with aluminum melt. *Non-Ferr. Metals*. 2021. Vol. 50. No. 1. P. 27—33. DOI: 10.17580/nfm.2021.01.04.
 18. Shi R., Luo A.A. Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials. *Calphad*. 2018. Vol. 62. P. 1—17. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.04.009.
 19. Jung J.-G., Cho Y.-H., Lee J.-M., Kim H.-W., Euh K. Designing the composition and processing route of aluminum alloys using CALPHAD: Case studies. *Calphad*. 2019. Vol. 64. P. 236—247. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.12.010.
 20. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. Phase diagram of the Al—Ca—Fe—Si system and its application for the design of aluminum matrix composites. *JOM*. 2018. Vol. 70. P. 2710—2715. DOI: 10.1007/s11837-018-2948-3.
 21. Prusov E., Deev V., Shunqi M. Thermodynamic assessment of the Al—Mg—Si—Ti phase diagram for metal matrix composites design. *Mater. Today: Proc.* 2019. Vol. 19. Pt. 5. P. 2005—2008. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.061.
 22. Viala J.C., Fortier P., Bouix J. Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. Iss. 3. P. 1842—1850. DOI: 10.1007/BF01045395.
 23. Schuster J.C., Palm M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2006. Vol. 27. P. 255—277. DOI: 10.1361/154770306X109809.
 24. Toptan F., Kilicarslan A., Kerti I. The effect of ti addition on the properties of Al—B₄C interface: A microstructural study. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 636—637. P. 192—197. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.636-637.192.
 25. Zhang Z., Fortin K., Charette A., Chen X.-G. Effect of titanium on microstructure and fluidity of Al—B₄C composites. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 3176—3185. DOI: 10.1007/s10853-010-5201-1.

Исследование предельных параметров процесса глубокой вытяжки листовых заготовок из жаропрочных медных сплавов

© 2022 г. Е.Г. Демьяненко, И.П. Попов, Д.А. Никонов

Самарский национальный исследовательский университет (СНИУ)
имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 20.02.2022 г., доработана 24.04.2022 г., подписана в печать 11.05.2022 г.

Аннотация: Исследован механизм процесса глубокой вытяжки тонкостенной заготовки в штампе с конической матрицей с определением предельного состояния формообразования, наступающего в момент отрыва дна в радиусной части пуансона, когда напряжения в меридиональном направлении достигают своего максимального значения. Это условие определено уменьшением размеров кромки заготовки на стадии замедленного упрочнения материала и уменьшения площади фланца заготовки, являющихся основными факторами, препятствующими процессу. Оно позволяет установить критерий, с помощью которого определяется предельный коэффициент вытяжки (отношение диаметра заготовки к диаметру детали), а именно, равенство меридиональных напряжений в зоне радиусного закругления пуансона и предела прочности материала. Установлено влияние прочностных свойств материала заготовки, трения и конусности матрицы на предельный коэффициент вытяжки. Выявлено, что изменение пластических и прочностных свойств жаропрочного медного сплава БрХ08 (пределов прочности и текучести) не влияет на величину констант упрочнения материала и практически не отражается на предельном коэффициенте вытяжки. Проведены комплексные исследования, включающие теоретический анализ и моделирование в программном продукте ANSYS/LS-DYNA с исходными данными для заготовки толщиной 1,35 мм и диаметром 100 мм из материала БрХ08. Представлены этапы компьютерного моделирования с указанием основных параметров процесса, таких как модель и механические характеристики материала заготовки, тип элементов, кинематические нагрузки, условия контактного взаимодействия элементов между собой и т.д. Результаты моделирования процесса подтвердили теоретические выводы, необходимые для реализации процесса без дефектов детали.

Ключевые слова: глубокая вытяжка, предельный коэффициент вытяжки, коническая матрица, ANSYS/LS-DYNA, напряжения.

Демьяненко Е.Г. — докт. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД), СНИУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: e-dem@mail.ru.

Попов И.П. — докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД, СНИУ. E-mail: igr_popov@mail.ru.

Никонов Д.А. — аспирант кафедры ОМД, СНИУ. E-mail: hel250@yandex.ru.

Для цитирования: Демьяненко Е.Г., Попов И.П., Никонов Д.А. Исследование предельных параметров процесса глубокой вытяжки листовых заготовок из жаропрочных медных сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 42–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-6-42-48.

Study of the limiting parameters of deep drawing of sheet blanks made of heat-resistant copper alloys

E.G. Demyanenko, I.P. Popov, D.A. Nikonov

Samara National Research University, Samara, Russia

Received 20.02.2022, revised 24.04.2022, accepted for publication 11.05.2022

Abstract: This article studies the mechanism of thin-walled workpiece deep drawing in the mould with a conical die and determines the forming limit state that occurs at the time of the bottom detachment in the radius part of the punch when stresses in the meridional direction reach their maximum value. This condition is determined by a decrease in the workpiece edge size at the stage of slow material hardening and a decrease in the workpiece flange area that are main factors hindering the process. This condition makes it possible to establish a criterion used to determine the limiting drawing ratio (ratio of the diameter of the workpiece to the diameter of the part), namely: equality of meridional stresses in the punch radius rounding area and the material tensile strength. The paper establishes the effect of the workpiece material strength properties, friction and die taper on the limiting drawing ratio. A change in the plastic and strength properties of the BrKh08 heat-resistant copper alloy (tensile strength, yield strength) does not affect the material hardening constant values and practically does not affect the limiting drawing ratio. The paper uses a comprehensive research method including theoretical analysis and modeling in the ANSYS/LS-DYNA

software with input data for the 1.35 mm thick workpiece 100 mm in diameter made of BrKh08. The article presents computer simulation stages indicating main process parameters such as the workpiece material model, mechanical properties, type of elements, kinematic loads, conditions of contact interaction between elements, etc. Process simulation results confirmed theoretical conclusions necessary for the process implementation without part defects.

Keywords: deep drawing, limiting drawing ratio, conical die, ANSYS/LS-DYNA, stresses.

Demyanenko E.G. — Dr. Sci. (Eng.), associate professor of the Department of metal forming, Samara National Research University (443086, Russia, Samara, Moscovskoe shosse, 34). E-mail: e-dem@mail.ru.

Popov I.P. — Dr. Sci. (Eng.), professor of the Department of metal forming, Samara National Research University. E-mail: igr_popov@mail.ru.

Nikonov D.A. — postgraduate student of the Department of metal forming, Samara National Research University. E-mail: hel250@yandex.ru.

For citation: Demyanenko E.G., Popov I.P., Nikonov D.A. Study of the limiting parameters of deep drawing of sheet blanks made of heat-resistant copper alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 42–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0022-3438-2021-6-42-48.

Введение

Осесимметричные тонкостенные оболочки широко применяются в аэрокосмической отрасли производства. Важной задачей, стоящей перед современной промышленностью при наращивании объемов изготовления изделий, является производство конкурентоспособной продукции, что стимулируют разработку новых методов формообразования тонкостенных деталей. Одним из таких способов, который может выступать в качестве самостоятельной предварительной операции или стадией формообразования, является глубокая вытяжка в штампе с конической матрицей [1]. Однако этот процесс ограничен возможностью появления гофр при формообразовании плоской заготовки в коническую чашку и обрывом в радиусной части пуансона. При относительной толщине заготовки (отношение толщины к ее диаметру) больше 0,013 коэффициент вытяжки (K_B) определяется только моментом разрушения заготовки в радиусной части пуансона.

Цель настоящей работы состояла в оценке зависимости предельного коэффициента вытяжки от механических свойств материала тонкостенной заготовки, геометрических размеров формообразующих частей матрицы и пуансона, а также определении значения предельного коэффициента вытяжки, обеспечивающего реализацию процесса глубокой вытяжки в коническую матрицу без дефектов.

Теоретический расчет предельного коэффициента вытяжки

В данном исследовании рассматривается штамп (рис. 1), который состоит из пуансона 1, матрицы 2 с конической и цилиндрической рабочими по-

верхностями, на которую устанавливается плоская заготовка. При опускании пуансона 1 заготовка прилегает к конической поверхности матрицы и вытягивается в деталь 3.

Определим предельный коэффициент вытяжки в случае обрыва дна в радиусной части пуансона в первом приближении с учетом трения, используя основные положения и допущения теории пластического деформирования листовых материалов [2–4]:

$$\rho \frac{d\sigma_p}{d\rho} + \sigma_p - \sigma_\theta - \sigma_\theta f \operatorname{ctg} \alpha = 0, \quad (1)$$

где ρ — радиальная координата; σ_p — напряжения в меридиональном направлении, МПа; σ_θ — напряжения в тангенциальном направлении, МПа; f — коэффициент трения; α — угол конусности матрицы, град.

Будем считать, что упрочнение во всех элементах фланца заготовки одинаково и равно упрочнению кромки заготовки в момент максимального усилия. Запишем степенную функцию упрочнения как [5–8]

$$\sigma_s^* = A \varepsilon_\theta^n, \quad (2)$$

где A и n — константы упрочнения; σ_s^* — предел текучести материала заготовки с учетом упрочнения, МПа; ε_θ — тангенциальная деформация.

Определим интенсивность деформации следующим образом:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_\theta = \frac{R_{\text{заг}} - R_n}{R_{\text{заг}}}, \quad (3)$$

где $R_{\text{заг}}$ — радиус кромки заготовки в момент наибольшего усилия, мм; R_n — текущий ра-

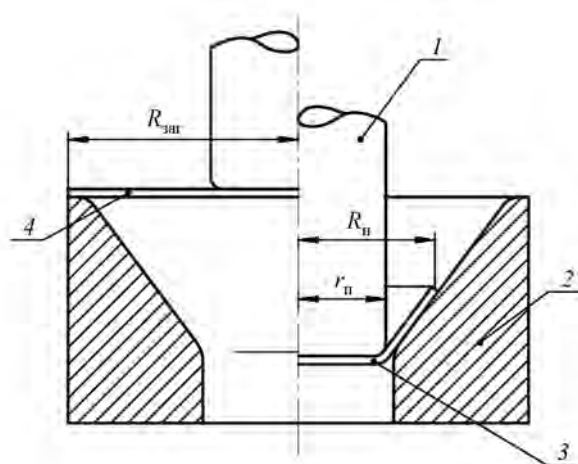


Рис. 1. Схема глубокой вытяжки в штампе с конической матрицей в исходном состоянии (слева) и на стадии формообразования (справа)

1 – пуансон, 2 – матрица с конической рабочей поверхностью, 3 – деталь, 4 – заготовка

Fig. 1. Diagram of deep drawing in the mould with a conical die in the initial state (on the left) and at the forming stage (on the right)

1 – punch, 2 – die with a conical working surface, 3 – part, 4 – workpiece

диус кромки заготовки, мм; $r_{\text{п}}$ – радиус пуансона, мм.

Найдем константы упрочнения:

$$n = \frac{\ln|\sigma_{\text{ш}} / \sigma_{0,2}|}{\ln|\delta_{\text{ш}} / 0,002|}, \quad A = \frac{\sigma_{\text{ш}}}{\delta_{\text{ш}}^n}, \quad (4)$$

где $\delta_{\text{ш}}$ – относительное удлинение в момент появления шейки при максимальном усилии; $\sigma_{\text{в}}$ – условный предел прочности, МПа; $\sigma_{\text{ш}} = \sigma_{\text{в}}(1 + \delta_{\text{ш}})$ – напряжения в момент появления шейки, МПа; $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, МПа.

В момент максимальных меридиональных напряжений ($\sigma_{\text{р}}$) относительное сужение кромки заготовки в момент появления шейки ($\psi_{\text{ш}}$) определяется следующим образом:

$$X = \frac{R_{\text{заг}} - R_{\text{н}}}{R_{\text{заг}}} = \psi_{\text{ш}} \ln|K_{\text{в}}|, \quad (5)$$

$$\psi_{\text{ш}} = \frac{\delta_{\text{ш}}}{1 + \delta_{\text{ш}}}, \quad (6)$$

где $K_{\text{в}} = R_{\text{заг}}/R_{\text{дет}}$ – коэффициент вытяжки; $R_{\text{дет}}$ – радиус детали, мм.

Из формулы (5) выразим $R_{\text{н}}/R_{\text{заг}} \approx 1 - \psi_{\text{ш}} \ln|K_{\text{в}}|$ и преобразуем уравнение (2):

$$\sigma_{\text{с}}^* = AX^n = A\psi_{\text{ш}}^n (\ln|K_{\text{в}}|)^n. \quad (7)$$

При решении и упрощении выражения (1) с граничными условиями $\sigma_{\text{р max}} = 0$, $\rho = R_{\text{н}}$ возникает логарифм $\ln|R_{\text{н}}/R_{\text{дет}}|$, который можно представить в виде

$$\begin{aligned} \ln\left|\frac{R_{\text{н}}}{R_{\text{дет}}}\right| &\approx \ln\left|\frac{R_{\text{н}} R_{\text{заг}}}{R_{\text{дет}} R_{\text{заг}}}\right| = \ln|K_{\text{в}}| + \ln\left|\frac{R_{\text{н}}}{R_{\text{заг}}}\right| = \\ &= \ln|K_{\text{в}}| + \ln(1 - \psi_{\text{ш}} \ln|K_{\text{в}}|) = \ln|K_{\text{в}}| - \psi_{\text{ш}} \ln|K_{\text{в}}|. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, выражение (1) при граничных условиях $\sigma_{\text{р max}} = 0$ при $\rho = R_{\text{н}}$ с учетом (7) и (8) после решения примет вид [9–11]

$$\sigma_{\text{р max}} = A(1 + f \text{ctg} \alpha) \beta \psi_{\text{ш}}^n (\ln|K_{\text{в}}|)^n \ln|K_{\text{в}}| (1 - \psi_{\text{ш}}). \quad (9)$$

В условиях развитой пластической деформации в процессах обработки металлов давлением за момент начала разрушения принимается условие, при котором меридиональные максимальные напряжения в опасном сечении достигают значений напряжения начала образования шейки при линейном растяжении: $\sigma_{\text{ш}} = \sigma_{\text{в}}(1 + \delta_{\text{ш}})$.

Такое условие справедливо, когда рассматривается неравномерная деформация фланца, при которой заготовка более интенсивно упрочняется в области радиусного закругления цилиндрической части матрицы, где значения напряжений несколько больше, нежели на кромке заготовки. Однако в данном случае ввиду принятого допущения о том, что упрочнение всего фланца одинаково и равно упрочнению на кромке, для учета этой разницы напряжений за момент обрыва дна заготовки можно принять условие $\sigma_{\text{в}} = \sigma_{\text{р max}}$, которое широко встречается в теоретических расчетах [5, с. 151]. Таким образом, получим

$$(\ln|K_{\text{пред}}|)^{n+1} = \frac{\sigma_{\text{в}}}{A(1 + f \text{ctg} \alpha) \beta \psi_{\text{ш}}^n (1 - \psi_{\text{ш}})}, \quad (10)$$

$$K_{\text{пред}} = \exp\left[\frac{\sigma_{\text{в}}}{A(1 + f \text{ctg} \alpha) \beta \psi_{\text{ш}}^n (1 - \psi_{\text{ш}})}\right]^{\frac{1}{1+n}}, \quad (11)$$

где β – коэффициент Лодэ; $K_{\text{пред}}$ – предельный коэффициент вытяжки.

Рассмотрим задачу, рассчитав предельный коэффициент вытяжки с использованием формул

(2)–(11) для случая использования заготовки из жаропрочного сплава БрХ08 при коэффициенте трения $f = 0,1$. Учитывая свойства материала ($\sigma_b = 245$ МПа, $\delta_{ш} = 0,45$, $\psi_{ш} = 0,31$, $\sigma_{0,2} = 200$ МПа, $\alpha = 20^\circ$, $\beta = 1$) значение $K_{пред} = 2,38$.

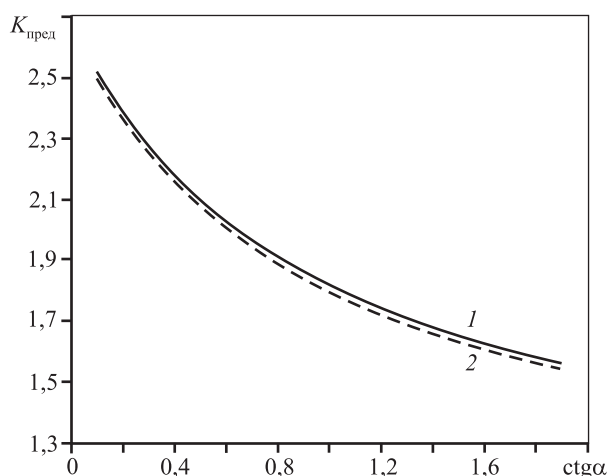


Рис. 2. Влияние угла конусности матрицы на предельный коэффициент вытяжки при разных значениях предела прочности
1 – $\sigma_b = 245$ МПа, 2 – 350 МПа

Fig. 2. Effect of die taper angle on limiting drawing ratio at different strength values

1 – $\sigma_b = 245$ МПа, 2 – 350 МПа

По предложенной методике определим влияние некоторых из параметров на предельный коэффициент вытяжки. Для анализа полученных результатов был построен график (рис. 2), который показывает, что с ростом угла конусности матрицы величина $K_{пред}$ уменьшается по экспоненциальной зависимости.

Компьютерное моделирование процесса глубокой вытяжки в коническую матрицу

Проведем компьютерное моделирование процесса вытяжки конической чашки в специализированном программном комплексе ANSYS/LS-DYNA (рис. 3), основанном на методе конечных элементов и предназначенном для расчетов быстротекущих процессов. Он идеально подходит для решения задач обработки металлов давлением, и в частности, холодной листовой штамповки. Программа ANSYS/LS-DYNA позволяет выявить опасные зоны и участки модели, в которых возможно разрушение, и определить все необходимые параметры:

- напряженно-деформируемое состояние заготовки и инструмента в любой точке и в любой момент времени;
- энергетические параметры процесса;

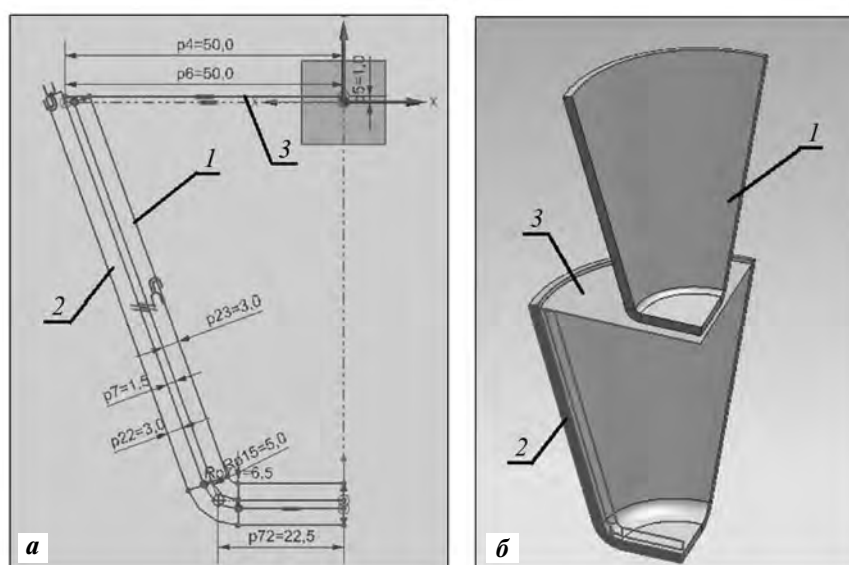


Рис. 3. Компьютерная модель оснастки в программе ANSYS/LS-DYNA

1 – пуансон, 2 – матрица, 3 – заготовка

Fig. 3. Computer model of tooling in ANSYS/LS-DYNA

1 – punch, 2 – die, 3 – workpiece

— величины усилий и моментов, нормальных и касательных сил;
 — контактные параметры;
 — многое другое, что необходимо для понимания процессов, происходящих в заготовке.

В нашем случае использовалась тонкостенная заготовка из жаропрочного медного сплава БрХ08 толщиной $S_{\text{заг}} = 1,35$ мм и диаметром $D_{\text{заг}} = 100$ мм, свойства которой заложены в модель материала: плотность — 8900 кг/м^3 , модуль упругости — $1,12 \cdot 10^5$ МПа и коэффициент Пуассона — 0,35. Построенная для него аппроксимированная кривая упрочнения приведена на рис. 4. При моделировании процесса применялись как оболочные, так и объемные конечные элементы: для тонкостенной заготовки ($R_{\text{заг}} = 50$ мм) использовались элементы ThinShell 163, а для формообразующих частей оснастки (с геометрией $\alpha = 20^\circ$, $r_{\text{п}} = 21$ мм) — Solid 164 (твердое тело). Изображение модели с разбиением на конечные элементы приведено на рис. 5.

Выбранная геометрия соответствует реализации процесса со значением $K_{\text{пред}} = 2,38$, полученным аналитическим решением по предложенной методике (2)—(11).

На рис. 6 представлен график движения элементов штамповой оснастки и заготовки. Были выбраны следующие контактирующие поверхности: заготовка — пуансон и заготовка — матрица, согласно рис. 1. Коэффициент трения по закону Кулона одинаков для всех контактных пар и равен $f = 0,1$. Применялся кинематический тип внешней

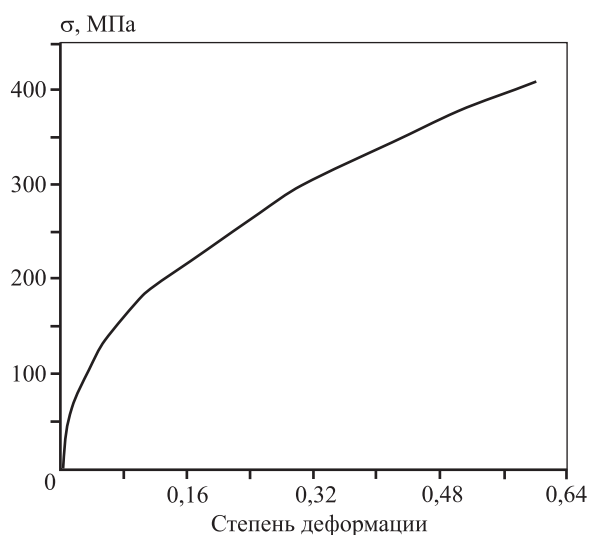


Рис. 4. Аппроксимированная кривая упрочнения для сплава БрХ08

Fig. 4. Approximated hardening curve for BrKh08 alloy



Рис. 5. Модель штамповой оснастки с разбиением на конечные элементы

Fig. 5. Mould tooling model with breakdown into finite elements

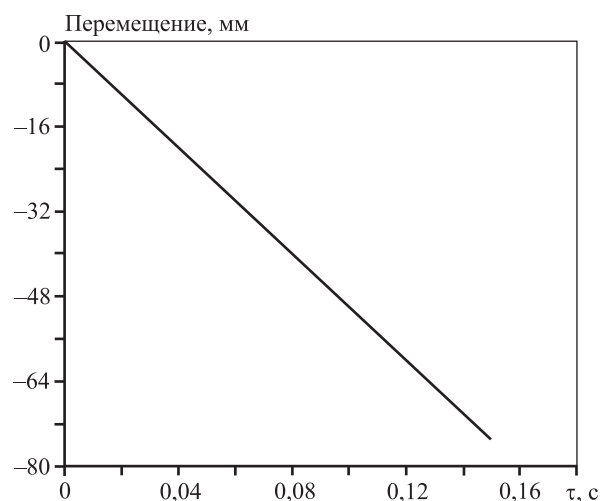


Рис. 6. Зависимость перемещения пуансона от времени

Fig. 6. Punch movement as a function of time

нагрузки (движение пуансона с заданной скоростью); на всю штамповую оснастку накладывалось ограничение на перемещение: RBUZ — только по оси Z [12—14].

Для того чтобы сократить время решения осесимметричной задачи, использовали 1/4 объема заготовки, заключенного между координатными плоскостями XOY и YOZ (ось OY совмещена с осью симметрии), при этом задавались соответствующие

шие граничные условия (ограничения на перемещение узлов, лежащих в плоскости симметрии). Установлены дополнительные ограничения степеней свободы:

— пуансон может двигаться только вдоль оси Z , а следовательно, для него ограничены перемещения вдоль осей X и Y и все повороты;

— неподвижные части оснастки (матрица) лишены всех степеней свободы.

Таким образом, в результате моделирования установлено напряженно-деформированное состояние заготовки и получены эпюры интенсивности напряжений (рис. 7), позволяющие сделать вывод, что значения меридиональных напряжений (σ_r) близки к пределу прочности в зоне ради-

усного перехода для предельного коэффициента вытяжки $K_{\text{пред}} = 2,38$, что подтверждает предложенную методику теоретического решения задачи по определению предельного коэффициента вытяжки заготовки в коническую матрицу [15, 16].

Заключение

Предложено аналитическое решение по определению предельного коэффициента глубокой вытяжки в штампе с конической матрицей. Его результат отражен при моделировании процесса в программном комплексе ANSYS/LS-DYNA для случая использования заготовки из жаропрочного медного сплава БрХ08.

Полученные напряжения в заготовке в опасном сечении (в зоне радиусного перехода) соответствуют предельным значениям. Разница между ними и пределом прочности заготовки составляет не более 15 %, что обеспечивает реализацию процесса глубокой вытяжки в коническую матрицу без дефектов.

Установлено слабое влияние прочности материала на предельный коэффициент вытяжки: у жаропрочных медных сплавов с разницей предела прочности более 40 % коэффициент вытяжки отличается не более чем на 3 %.

Литература/References

1. Попов И.П. Штамп для вытяжки полых деталей: Пат. 852407 (СССР). 1981.
Popov I.P. Stamp for drawing hollow parts: Pat. 852407 (USSR). 1981 (In Russ.).
2. Сторожев М.В., Попов Е.А. Теория обработки металлов давлением. М.: Машиностроение, 1977.
Storozhev M.V., Popov E.A. Theory of metal forming. Moscow: Mashinostroyeniye, 1977 (In Russ.).
3. Мошин Е.Н. Технология штамповки крупногабаритных деталей. М.: Машиностроение, 1973.
Moshnin E.N. Technology of stamping of large-sized parts. Moscow: Mashinostroyeniye, 1973 (In Russ.).
4. Романовский В.П. Справочник по холодной штамповке. Л.: Машиностроение, 1979.
Romanovsky V.P. Handbook of cold forging. Leningrad: Mashinostroyeniye, 1979 (In Russ.).
5. Попов Е.А. Основы теории листовой штамповки. М.: Машиностроение, 1968.
Popov E.A. Fundamentals of the theory of sheet stamping. Moscow: Mashinostroyeniye, 1968 (In Russ.).

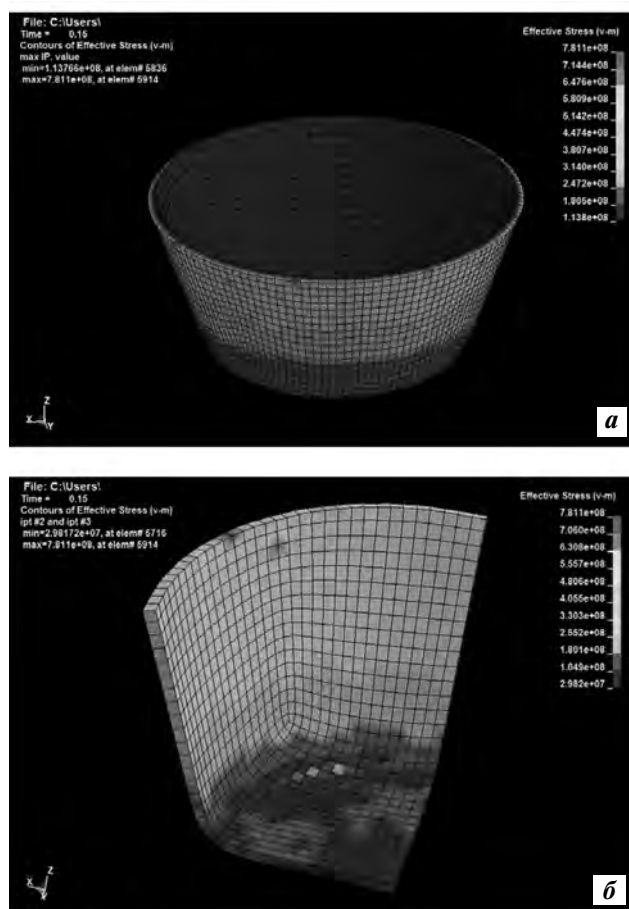


Рис. 7. Интенсивности напряжений при глубокой вытяжке заготовки из сплава БрХ08

a — распределение напряжений на целой детали,

б — распределение напряжений на четверти объема заготовки

Fig. 7. Intensities of stresses during BrKh08 workpiece deep drawing

a — stress distribution on the whole part,

б — stress distribution on the quarter of the workpiece volume

6. Pandre S., Morchhale A., Kotkunde N., Khanna N., Saxena A. Determination of warm deep drawing behavior of DP590 steel using numerical modeling and experimental process window. *Arab. J. Sci. Eng.* 2021. Vol. 46. P. 12537–12548.
7. Lu R., Liu Y., Yan M., Shen L., Huang H. Theoretical, experimental and numerical studies on the deep drawing behavior of Ti/Al composite sheets with different thickness ratios fabricated by roll bonding. *J. Mater. Proces. Technol.* 2021. Vol. 297. P. 117246.
8. Manabe K.I., Soeda K., Shibata A. Effects of variable punch speed and blank holder force in warm superplastic deep drawing process. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 493–509.
9. Ben-Elechi S., Khelifa M., Bahloul R. Sensitivity of friction coefficients, material constitutive laws and yield functions on the accuracy of springback prediction for an automotive part. *Int. J. Mater. Form.* 2021. Vol. 14. P. 323–340.
10. Khuanngern B., Suranuntchai S. Analysis and correction of defects for deep drawing process of stainless sink by use of finite element simulation. *Key Eng. Mater.* 2021. Vol. 889. P. 153–159.
11. Шинкин В.Н. Прямая и обратная нелинейная аппроксимация зоны упрочнения стали. *Черные металлы*. 2019. Т. 3. С. 32–37.
Shinkin V.N. Direct and inverse non-linear approximation of hardening zone of steel. *Chernye Metally*. 2019. Vol. 3. P. 32–37 (In Russ.).
12. Shinkin V.N. Elastoplastic flexure of round steel beams. 2. Residual stress. *Steel in Trans.* 2018. Vol. 48. P. 718–723.
13. Dwivedi R., Choubey A.K., Purohit R., Rana R.S. Experimental and numerical analysis of aluminum alloy cylindrical cup using novel deep drawing technique 889 KEM. *Adv. Mater. Proces. Technol.* 2021. P. 153–159.
14. Schuh G., Bergweiler G., Fiedler F., Bickendorf P., Schumacher P. Small series production and geometric analysis of sheet metal car body parts using forming tools made of fused filament fabricated PLA. In: *Proc. of IEEE. International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management*. 2020. December. P. 156–160.
15. Shinkin V.N. Simple analytical dependence of elastic modulus on high temperatures for some steels and alloys. *CIS Iron Steel Rev.* 2018. Vol. 15. P. 32–38.
16. Kumbhar S.V. Case studies in failure analysis through simulation of deep drawing process of sheet metal products: A brief. *J. Failure Analysis and Prevention*. 2021. Vol. 21(5). P. 1575–1581.
17. Sobotka J., Solfronk P., Korecek D., Pilar P. Influence of testing methodology on position of the forming limit curve. In: *Proc. of 29th Inter. Conf. on Metallurgy and Materials (METAL 2020)*. P. 234–239
18. Гречников Ф.В., Ерисов Я.А. Математическая модель анизотропного упругопластического материала. *Машиностроение и энергетика*. 2011. No. 6. С. 73–80.
Grechnikov F.V., Erisov Ya.A. Mathematical model of anisotropic elastoplastic material. *Mashinostroenie i energetika*. 2011. Vol. 6. P. 73–80 (In Russ.).
19. Khaimovich I.N., Khaimovich A.I. Design and implementation of a computer-aided design system for stamping titanium alloys compressor blades. *Bull. of Higher Educational Institutions. Non-ferrous metallurgy*. 2015. Vol. 2. P. 37–43.
20. Maslov V.D., Nikolenko K.A. ANSYS/LS-DYNA simulation of sheet stamping processes. Samara: SamSAU, 2007.
21. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. 2-е изд. М.: Наука, 1977.
Lekhnitskiy S.G. Elasticity theory of an anisotropic body. Moscow: Nauka, 1977 (In Russ.).
22. Rezhikov A.F., Kochetkov A.V., Zakharov O.V. Mathematical models for estimating the degree of influence of major factors on performance and accuracy of coordinate measuring machines. *MATEC Web Conf.* 2017. Vol. 129. P. 01054.
23. Ranko Radonjic, Mathias Liewald, Fei Han. Optimisation of the blank holder stiffness in deep drawing processes by using FEA. In: *Proc. of European LS-DYNA Conference*. 2015, Würzburg, Germany. <https://www.dynalook.com/conferences/10th-european-ls-dyna-conference/3%20Process%20VI%20-%20Deep%20Drawing/03-Radonjic-UnivStuttgart-P.pdf>

Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства нового β -Ti-сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr

© 2022 г. Д.В. Гундеров^{1,2}, А.А. Чуракова^{1,2}, А.В. Поляков^{2,3}, А.Г. Рааб²,
С.Д. Гундерова², Ю.А. Лебедев¹, Ana Paula Rosifini Alves Claro⁴

¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИФМК УФИЦ РАН), г. Уфа, Россия

² Уфимский университет науки и технологий (УУНиТ), г. Уфа, Россия

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),
г. Пермь, Россия

⁴ São Paulo State University, São Paulo, Brazil

Статья поступила в редакцию 01.06.2022 г., доработана 23.06.2022 г., подписана в печать 04.07.2022 г.

Аннотация: В данной работе представлены сравнительные исследования структурных и механических свойств нового β -Ti-сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr, подвергнутого традиционной холодной ротационной ковке и равноканальному угловому прессованию (РКУП) при температуре 250 °С. Основной фазой в исходном закаленном состоянии, послековки и РКУП-обработки является ОЦК- β -фаза. Уширение рентгеновских линий β -фазы и данные ПЭМ свидетельствуют об измельчении структуры и повышении концентрации дефектов решетки после деформационных обработок. В исходном состоянии сплав имеет временное сопротивление при растяжении около 700 МПа, условный предел текучести 450 МПа и относительное удлинение до разрушения ~30 %. В результатековки временное сопротивление и условный предел текучести сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr повышаются до 1230 и 950 МПа, а после РКУП – до 1280 и 1270 МПа соответственно, а также снижается относительное удлинение до 6 %. Значительное увеличение прочностных характеристик сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr, подвергнутого РКУП, делает его более перспективным для применения в медицине.

Ключевые слова: Ti-сплавы, равноканальное угловое прессование (РКУП), наноструктурное состояние, механические свойства.

Гундеров Д.В. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник ИФМК УФИЦ РАН (450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 71);
вед. науч. сотрудник УУНиТ (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32).
E-mail: dimagun@mail.ru.

Чуракова А.А. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник ИФМК УФИЦ РАН; ст. науч. сотрудник УУНиТ.
E-mail: berbatovaanna@mail.ru.

Поляков А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник УУНиТ; ст. науч. сотрудник ПНИПУ
(614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: deathex@mail.ru.

Рааб А.Г. – канд. техн. наук, науч. сотрудник УУНиТ. E-mail: agraab@mail.ru.

Гундерова С.Д. – студентка УУНиТ. E-mail: gynderova@mail.ru.

Лебедев Ю.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник ИФМК УФИЦ РАН.
E-mail: lebedev@anrb.ru.

Ana Paula Rosifini Alves Claro – prof., São Paulo State University, São Paulo, Brazil.
E-mail: paula.rosifini@unesp.br.

Для цитирования: Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Поляков А.В., Рааб А.Г., Гундерова С.Д., Лебедев Ю.А.,
Ana Paula Rosifini Alves Claro. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические
свойства нового β -Ti-сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 49–57.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-49-57.

Effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of new Ti–10Mo–8Nb–6Zr β -Ti alloy

D.V. Gunderov^{1,2}, A.A. Churakova^{1,2}, A.V. Polyakov^{2,3}, A.G. Raab², S.D. Gunderova², Yu.A. Lebedev¹, Ana Paula Rosifini Alves Claro⁴

¹ Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

² Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

³ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

⁴ São Paulo State University, São Paulo, Brazil

Received 01.06.2022, revised 23.06.2022, accepted for publication 04.07.2022

Abstract: This paper presents comparative studies of the structural and mechanical properties of the new Ti–10Mo–8Nb–6Zr β -Ti alloy subjected to traditional cold rotary forging and equal channel angular pressing (ECAP) at 250 °C. The main phase in the initial hardened state after forging and ECAP is the BCC β phase. A broadening of the β phase X-ray lines and TEM data indicate a reduction in the structure and an increase in the concentration of lattice defects after deformation treatments. In the initial state, the alloy has an ultimate tensile strength of about 700 MPa, offset yield strength of 450 MPa and elongation at break of ~30 %. As a result of forging, the ultimate tensile strength and offset yield strength of the alloy increase to 1230 and 950 MPa, and after ECAP – to 1280 and 1270 MPa, respectively. At the same time, the elongation is reduced to 6 % after ECAP. A significant increase in the strength of the Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy after ECAP makes it more promising for use in medicine.

Keywords: Ti alloys, equal channel angular pressing (ECAP), nanostructural state, mechanical properties.

Gunderov D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (IMCP UFRC RAS) (450054, Russia, Ufa, pr. Oktyabrya, 71); leading researcher of Ufa University of Science and Technology (450076, Russia, Ufa, Zaki Validi str., 32). E-mail: dimagun@mail.ru.

Churakova A.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), research associate of IMCP UFRC RAS; senior researcher of Ufa University of Science and Technology. E-mail: berbatovaanna@mail.ru.

Polyakov A.V. – Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of Ufa University of Science and Technology, Senior researcher of Perm National Research Polytechnic University (614990, Russia, Perm, Komsomolskii pr., 29). E-mail: deathex@mail.ru.

Raab A.G. – Cand. Sci. (Eng.), research associate of Ufa University of Science and Technology. E-mail: agraab@mail.ru.

Gunderova S.D. – student of Ufa University of Science and Technology. E-mail: gynderova@mail.ru.

Lebedev Yu.A. – Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of IMCP UFRC RAS. E-mail: lebedev@anrb.ru.

Ana Paula Rosifini Alves Claro – prof., São Paulo State University, São Paulo, Brazil. E-mail: paula.rosifini@unesp.br.

For citation: Gunderov D.V., Churakova A.A., Polyakov A.V., Raab A.G., Gunderova S.D., Lebedev Yu.A., Ana Paula Rosifini Alves Claro. Effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of new Ti–10Mo–8Nb–6Zr β -Ti alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 49–57 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-49-57.

Введение

Титановые сплавы широко используются в медицине в качестве материалов для имплантатов. Они обладают превосходной коррозионной стойкостью, биосовместимостью и высокой удельной прочностью [1–3]. В медицине широко применяются чистый Ti и сплав Ti–6Al–4V¹, который первоначально был создан для авиационной и космической техники. Он относится к титановым

($\alpha + \beta$)-сплавам и обладает более высокой прочностью, чем чистый титан. Но последний, а также сплав Ti–6Al–4V с высокой объемной долей α -фазы имеют модуль Юнга $E \sim 110$ ГПа [1,3], что превышает модуль упругости кости ($E \sim 30$ ГПа) в несколько раз [4]. Большое различие между этими значениями повышает вероятность ранней резорбции имплантата от кости. Кроме того, сплав Ti–6Al–4V содержит ванадий, при попадании ионов которого в организм возможно неблагоприятное влияние на здоровье человека [1]. В работе [7] был разработан сплав Ti–6Al–7Nb

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

[5, 6], однако он тоже имеет недостаток из-за токсичности ионов алюминия, которые могут вызывать болезнь Альцгеймера [7].

Поскольку легирующие элементы сплава Ti—6Al—4V оказывают негативное влияние на организм человека, а сплав имеет высокий модуль упругости, то возникает необходимость создания новых материалов с низким модулем Юнга и легирующими элементами, не оказывающими вредного воздействия на организм человека. Таковыми являются β -Ti-сплавы, содержащие большее количество β -стабилизаторов [6], которые предпочтительнее растворяются в β -Ti, снижают температуру β - α -превращения и расширяют область существования β -модификации вплоть до комнатных температур [3, 8].

Как известно, β -стабилизаторами, не вызывающими аллергических реакций и безопасными для организма, являются, в частности, молибден, ниобий и цирконий [6]. Важно, что модуль Юнга β -Ti-сплавов ($E \sim 80$ ГПа) ближе к модулю Юнга кости ($E \sim 30$ ГПа) по сравнению с чистым Ti и сплавом Ti—6Al—4V. Имплантаты из подобных материалов более точно имитируют механическое поведение костной ткани под нагрузкой, что повышает приживляемость имплантата. Ниобий способствует улучшению коррозионной стойкости и повышению механических свойств, цирконий увеличивает прочность сплава [6].

В работе [9] было исследовано влияние разных количеств Nb и Zr на сплав системы Ti—Mo—Nb—Zr. В результате оказалось, что изменение содержания ниобия и циркония существенно влияет на модуль Юнга [9]. Сплавы Ti—13Nb—13Zr и Ti—12Mo—6Zr—2Fe впервые были применены в биомедицинской промышленности в 1990-х годах, и их микроструктура, фазовые превращения и свойства хорошо изучены [10]. Так, модуль Юнга Ti—12Mo—6Zr—2Fe составляет $E = 74 \div 85$ ГПа, условный предел текучести — $\sigma_{0,2} = 1000$ МПа.

Материалом β -типа для медицинского применения, имеющим низкий модуль упругости, являются также сплавы Ti—15Mo, которые обладают хорошим сочетанием механических свойств, таких как твердость и износостойкость [10, 11]. По прочностным характеристикам они уступают сплавам ($\alpha + \beta$)-типа, однако их прочность можно повысить за счет механической обработки. Особый интерес вызывают сплавы состава, ат.-%: Ti—18Zr—14Nb, Ti—18Zr—15Nb [13—15], состоящие из нетоксичных компонентов. Они демонстрируют сочетание

превосходной коррозионной стойкости с высокой биомеханической совместимостью с костной тканью благодаря низкому модулю упругости и эффекту сверхупругости [13—15].

Сплавы β -Ti должны применяться в медицинских изделиях в однофазном β -состоянии. Однако при температурах 300—500 °C в сплавах Ti—Zr—Nb, Ti—Mo β -фаза может быть нестабильной и распадаться с выделением α -фазы, которая является вредной для медицинского применения, так как повышает модуль упругости данных материалов и устраняет способность к сверхупругому поведению (в сплавах Ti—18Zr—15Nb (ат.-%)).

В связи с вышесказанным для медицинского применения представляет интерес новый β -Ti-сплав состава Ti—10Mo—8Nb—6Zr, разработанный в Университете Сан-Паулу (Бразилия). Он имеет модуль Юнга около 80 ГПа, что заметно ниже, чем у сплава α -Ti ($E \sim 105$ ГПа), и β -фаза в нем может быть более стабильной при различных обработках, что облегчает изготовление из него изделий для медицины различными методами с сохранением повышенной биосовместимости.

Увеличение прочности материала имплантатов является важной задачей, поскольку это позволит повысить их надежность или уменьшить их размеры при той же нагрузке. Обработка металлических материалов путем интенсивной пластической деформации (ИПД) увеличивает прочность материалов за счет измельчения зерен до наноразмерного уровня [16, 17]. Равноканальное угловое прессование (РКУП) — это метод ИПД, который позволяет производить относительно большие образцы, которые можно использовать для различных целей, в том числе и медицинских имплантатов [18—20]. Обработка технически чистого титана методом РКУП (либо более производительной модификацией — РКУП-Конформ) позволяет повысить его временное сопротивление, условный предел текучести, усталостные свойства [18—20]. В результате использования РКУП возрастают также прочность и функциональные характеристики сплава Ti—6Al—4V и низкомодульных β -сплавов Ti—Mo и Ti—18Zr—15Nb (ат.-%) [21—23].

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование структурных и механических свойств нового β -титанового сплава Ti—10Mo—8Nb—6Zr, подвергнутого традиционной холодной ротационной ковке (холодной деформации) и РКУП при температуре 250 °C.

Материалы и методика исследования

Исследуемый сплав Ti–10Mo–8Nb–6Zr был получен литьем в виде прутков диаметром 15 мм, которые подвергали гомогенизации при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 24\text{ ч}$) и далее — холодной ротационной ковке с $\varnothing 15\text{ мм}$ до $\varnothing 10\text{ мм}$. Таким образом, степень деформации составила около 55 % (истинная деформация $e_{\text{ист}} = 0,81$) (состояние F). После холодной ротационнойковки часть прутков отжигали при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч и закаливали в воде (состояние S). Прутки в состоянии S ($\varnothing 10\text{ мм}$) подвергали равноканальному угловому прессованию в оригинальной оснастке РКУП с диаметром каналов 10 мм и углом их пересечения 120° . Было выполнено четыре прохода РКУП (накопленная истинная деформация $e_{\text{ист}} = 2,4$) при температуре $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рентгенографический анализ осуществляли на дифрактометре Advance D8 («Bruker», Германия) с использованием CuK_{α} -излучения. Для выявления микроструктуры при металлографических исследованиях применяли травитель состава $60\%\text{H}_2\text{O} + 35\%\text{HNO}_3 + 5\%\text{HF}$. Изучение микроструктуры проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS GX51 (Япония). Для рентгеноструктурного анализа (PCA) и металлографических исследований поверхности образцов подвергали шлифовке и полировке на суспензии SiO_2 с дисперсностью абразива 50 нм.

Микроструктуру материала также оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в поперечном сечении стержней на микроскопе JEM 2100 («Jeol», Япония) (ускоряющее напряжение до 200 кВ). Образцы для фольг вырезали с помощью электроэрозионной резки, затем механически утоняли до толщины $\sim 100\text{ мкм}$ и подвергали электрополировке на установке TenuPol-5 («Struers», Дания) в растворе 5 % хлорной кислоты + 35 % бутанола + 60 % метанола при температуре в диапазоне от $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре со скоростью растяжения $0,24\text{ мм/мин}$ ($3 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$) на плоских образцах с рабочей базой $1,00 \times 4,00 \times 0,25\text{ мм}$. На одну экспериментальную точку испытывали не менее 3 образцов.

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенографического анализа представлены на рис. 1. Рентгеновские данные показывают, что ОЦК- β -фаза является основной

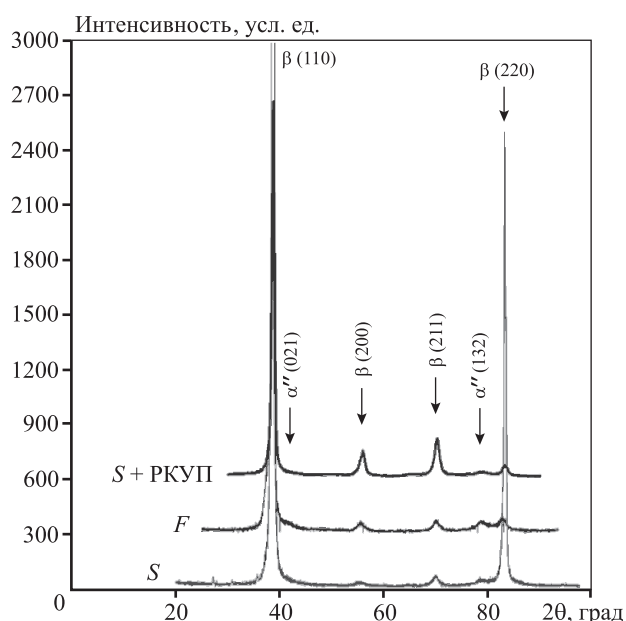


Рис. 1. Рентгенограммы сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr в исходном структурном состоянии (S), после холодной деформации (F -состояние) и после РКУП ($S + \text{РКУП}$)

Fig. 1. X-ray patterns of Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy in its initial structural state (S), after cold deformation (F state) and after ECAP ($S + \text{ECAP}$)

в исходном структурном состоянии (S) сплава, после холодной деформации (F) и после обработки РКУП. Кроме линий основной фазы на всех рентгенограммах хорошо видны отдельные характерные линии α'' -мартенсита, особенно в F -состоянии: линии $\{021\}$ при $\theta \sim 41^{\circ}$ и $\{041\}$ при $\theta \sim 79^{\circ}$. Изменение интенсивности α'' -фазы свидетельствует об увеличении ее содержания при холодной деформации. Однако содержание α'' -мартенсита составляет менее 10 % во всех трех исследованных состояниях структуры сплава. Ширина рентгеновской линии $\{110\}$ β -фазы увеличивается после холодной деформации и деформации методом РКУП, что свидетельствует о повышении плотности дислокаций и/или измельчении зерна.

На рис. 2 приведены полученные методом световой электронной микроскопии снимки микроструктур образцов сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr в различных состояниях. В исходном состоянии после закалки размер зерна составляет около 500 мкм (рис. 2, a). В состоянии F после холодной деформации на 55 % в исходных зернах наблюдаются пакеты многочисленных параллельных тонких микрополос, пересекающих зерна, расстоя-

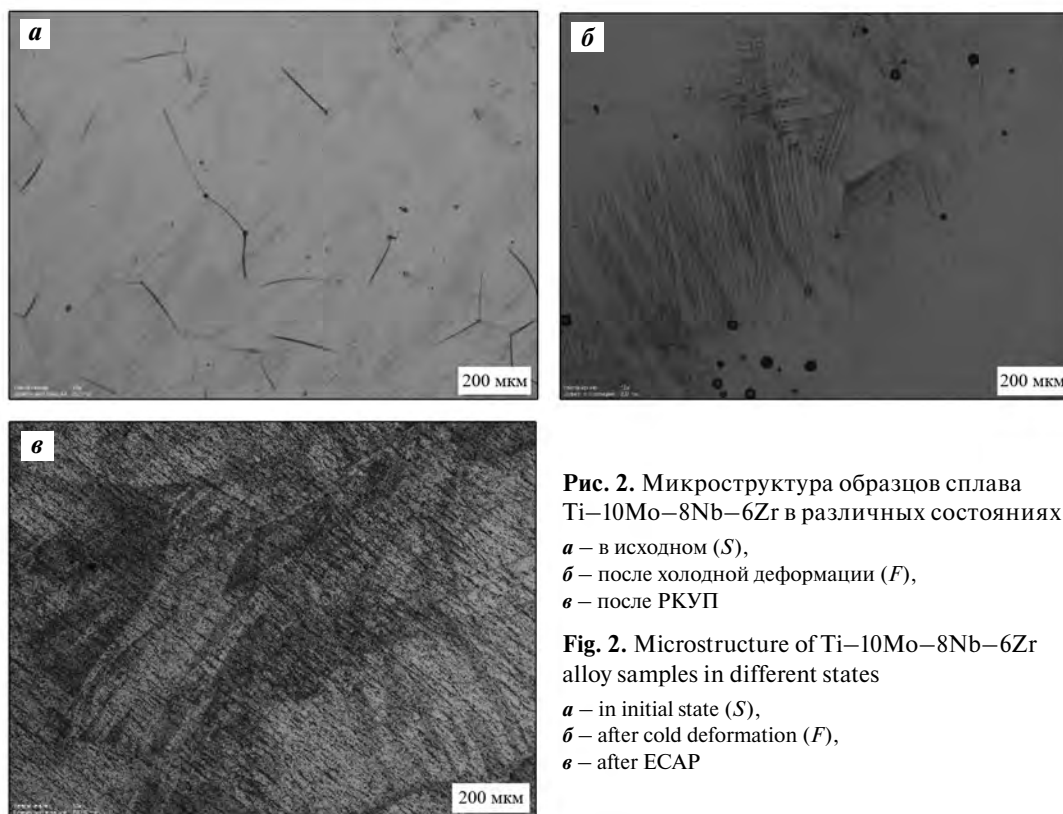


Рис. 2. Микроструктура образцов сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr в различных состояниях

a – в исходном (*S*),
б – после холодной деформации (*F*),
в – после РКУП

Fig. 2. Microstructure of Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy samples in different states

a – in initial state (*S*),
б – after cold deformation (*F*),
в – after ECAP

ние между которыми в пакетах составляет около 20 мкм (рис 2, *б*).

Формирование пакетов примерно параллельных микрополос, пересекающих зерна, обусловлено локализацией в них деформации по плоскостям наиболее легкого скольжения исходных зерен и образованием дополнительного количества α'' -мартенсита деформации.

После РКУП ($n = 4$) при $t = 250$ °C границы исходных зерен не вытравливаются, структура измельчается и усложняется, наблюдаются полосы и пакеты полос деформации разной интенсивности и ширины (рис. 2, *в*). Направление деформационных полос, по-видимому, обусловлено ориентацией плоскостей легкого скольжения в пределах каждого отдельного зерна.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что в закаленном состоянии сплав имеет частично пластинчатую структуру, образовавшуюся, скорее всего, при закалке за счет мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращения (рис. 3, *а*). Пластины имеют длину в несколько микрометров (за пределами поля наблюдения) и образуют пакеты из чередующихся более широких пластин (около 400 нм) β -фазы и более тонких пластин α'' -фазы, сформировавшихся в результате частичного мартенсит-

ного превращения. Но количество α'' -фазы относительно малó, и ее рефлексы на дифракционной картине слабые. Вид картины микродифракции соответствует крупнозернистому состоянию ОЦК-фазы.

Структура сплава после холодной деформации сохраняет пластинчатый характер, но пластины сложным образом пересекаются деформационными микрополосами или двойниками шириной 50–100 нм (рис. 3, *б*). В структуре увеличивается плотность дислокаций. Рефлексы на картине микродифракции размыты в радиальном и азимутальном направлениях, что свидетельствует об увеличении плотности дислокаций, измельчении структуры и усилении несовершенства ориентировки кристаллов.

Структура сплава после обработки РКУП достаточно неоднородна и сложна для анализа. В сплаве, подвергнутом РКУП, во многих областях сформировалась фрагментированная структура с высокой плотностью дислокаций (рис. 3, *в*). На некоторых участках сохраняется пластинчатая структура, но пластины изогнуты, измельчены. По-видимому, эти участки также имеют повышенную плотность дислокаций. Необходимо отметить, что наблюдаемая нано- и субмикронная

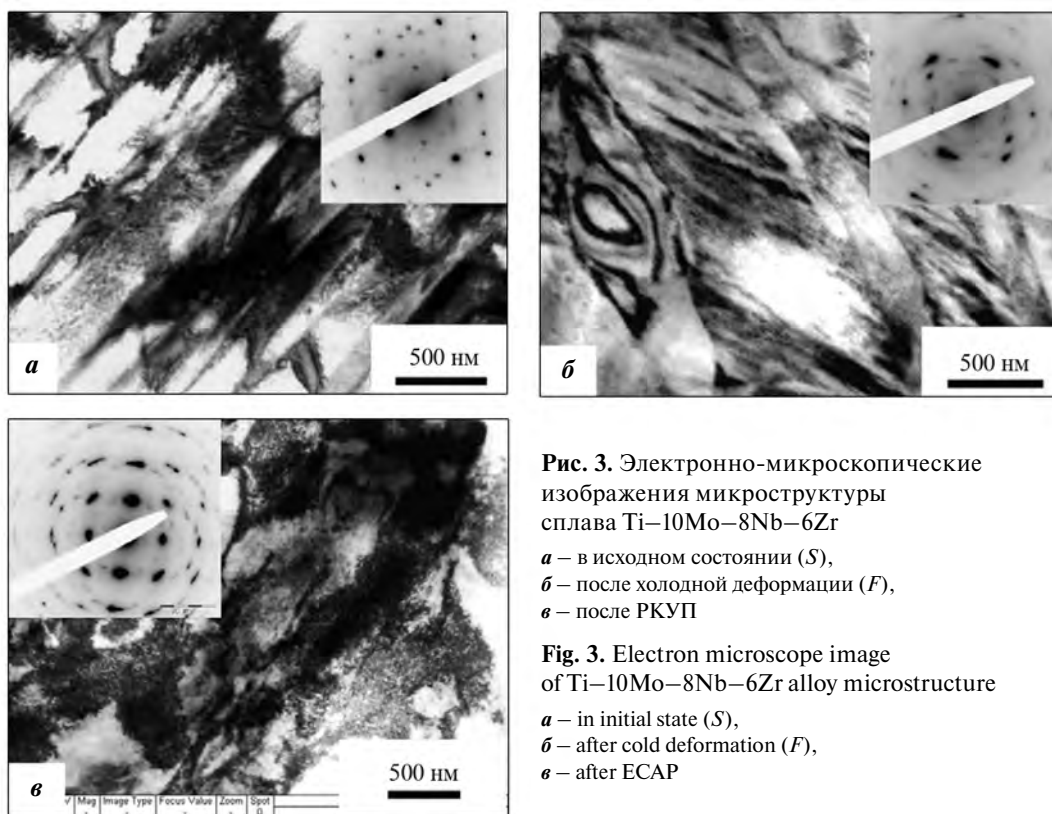


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr

a – в исходном состоянии (*S*),
б – после холодной деформации (*F*),
в – после РКУП

Fig. 3. Electron microscope image of Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy microstructure

a – in initial state (*S*),
б – after cold deformation (*F*),
в – after ECAP

структура находится внутри исходных зерен, границы которых видны в световом микроскопе. Рефлексы на микродифракции также радиально и азимутально размыты, а их количество увеличилось, что говорит об измельчении структуры.

Результаты механических испытаний сплава в различных состояниях представлены на рис. 4 и в таблице. Из этих данных видно, что в результате холодной деформации временное сопротивление сплава (σ_B) значительно увеличилось — до 1230 МПа по сравнению с 700 МПа в исходном со-

стоянии. Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) также заметно вырос с исходных 400 до 900 МПа. Очевидно, это связано с повышением плотности дислокаций в сплаве. Пластичность (относительное удлинение δ) при этом заметно снизилась — с 30 до 11 %, но осталась вполне удовлетворительной.

В результате обработки РКУП значения σ_B и $\sigma_{0,2}$ сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr повышаются еще более значительно и достигают 1280 и 1270 МПа соответственно. Можно видеть, что условный предел текучести после РКУП приближается к величине временного сопротивления. Относительное удлинение до разрушения снизилось до 6 %. Увеличение σ_B и $\sigma_{0,2}$ сплава после РКУП является результатом измельчения структуры. Однако пластичность при этом мала, а прочность лишь немного выше, чем у образца в *F*-состоянии. Необходима дополнительная оптимизация режимов РКУП для достижения повышенных прочностных свойств с сохранением пластичности.

Можно отметить, что равномерная деформация на кривых *F*- и РКУП-состояний невелика (1–2 %), что обусловлено малым ресурсом упрочнения данных состояний, тогда как их деформация до разрушения после локализации деформации относительно большая (см. рис 4). Ранее способ-

Результаты механических испытаний сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr и полуширина *FWHM* рентгеновской линии (110) β -фазы в разных состояниях

Results of mechanical tests of Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy and *FWHM* half-width of β X-ray line (110) in different states

Состояние	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	<i>FWHM</i> , град
<i>S</i>	700	450	30	0,29
<i>F</i>	1230	950	11	0,6
<i>S</i> + РКУП	1280	1270	6	0,57

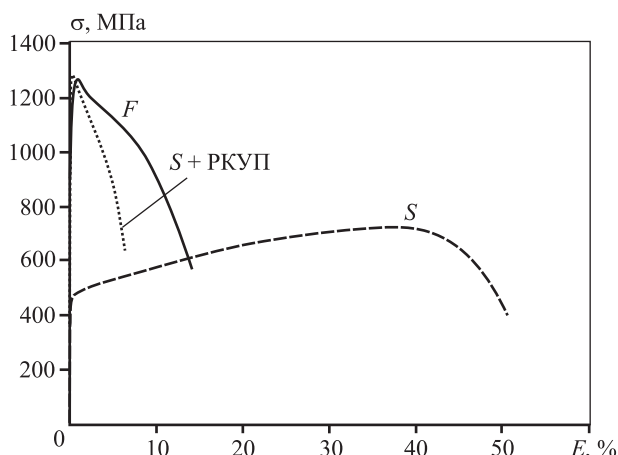


Рис. 4. Результаты механических испытаний (условные напряжения – деформация) сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr в исходном состоянии (*S*), после холодной деформации (*F*) и РКУП (*S + РКУП*)

Fig. 4. Results of mechanical tests (conventional stresses – deformation) of Ti–10Mo–8Nb–6Zr alloy in its initial structural state (*S*), after cold deformation (*F*) and after ECAP (*S + ECAP*)

ность ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов, в частности титана, показывать относительно высокую деформацию до разрушения после локализации деформации и, соответственно, большую истинную деформацию до разрушения ($\epsilon_{ист}$), аналогичную таковой крупнозернистых аналогов, была описана, в частности, в работе [20].

Можно отметить, что в β -сплаве Ti–18Zr–15Nb в результате РКУП ($n = 4$) при $t = 200$ °C временное сопротивление и условный предел текучести составляют соответственно 880 и 850 МПа (при пластичности 7,5 %) [23], т.е. достигается прочность несколько меньшая, чем в сплаве Ti–10Mo–8Nb–6Zr после РКУП. Однако сплав Ti–18Zr–15Nb обладает таким интересным свойством, как эффект памяти формы. Таким образом, эффективность применения имплантатов из тех или иных УМЗ-сплавов определяется конкретными медицинскими задачами.

Как следует из данных РСА, в образце Ti–10Mo–8Nb–6Zr при холодной деформации и РКУП дополнительно образуется α'' -фаза, включения которой, как известно, могут повысить прочность и текучесть β -Ti-сплавов [2–4]. Однако ее содержание невелико — не более 10 %, и ее роль в увеличении прочности требует дополнительного анализа.

Прирост временного сопротивления и условного предела текучести сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr,

подверженного РКУП, и сохранение преимущественно β -состояния с низким модулем упругости позволяют предположить, что после данной обработки он перспективен для применений в качестве высокопрочного материала медицинских имплантатов. Однако, как уже говорилось, требуются дополнительное совершенствование режимов РКУП и, возможно, включение последующей термообработки.

Закключение

В ходе исследований установлено, что в исходном сплаве Ti–10Mo–8Nb–6Zr после закалки с 950 °C ОЦК- β -фаза является основной и остается таковой после холодной деформации и РКУП при $t = 250$ °C. Дополнительная фаза α'' -мартенсита также присутствует в структуре, но ее содержание при всех режимах обработки не превышает 10 %.

В исходном состоянии после закалки размер зерна составляет около 500 мкм. Согласно результатам ПЭМ исходные зерна имеют внутреннюю пластинчатую структуру, образовавшуюся, по-видимому, при закалке за счет мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ -превращения. Структура сплава после холодной деформации сохраняет пластинчатый характер, но пластины сложным образом пересекаются деформационными микрополосами или двойниками.

В сплаве, подвергнутом РКУП, сформировалась фрагментированная нано- и субмикронная структура с высокой плотностью дислокаций. Временное сопротивление и условный предел текучести исследуемого сплава в результате холодной деформации и РКУП значительно возрастают. Однако его пластичность после РКУП мала, а прирост прочности незначительно больше, чем после холодной деформации.

Таким образом, необходимо развивать режимы РКУП для достижения повышенных свойств Ti-сплава с сохранением пластичности. Прирост прочностных характеристик сплава Ti–10Mo–8Nb–6Zr после деформационных обработок в совокупности с сохранением преимущественно β -состояния с низким модулем упругости позволяет говорить о его перспективности для использования в медицинских имплантатах.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ БРИКС_Т 19-58-80018 (ПЭМ-исследования) и РФФИ № РФФИ 20-69-47029 (РКУП, РСА-исследования).

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Нанотех» УГАТУ (<http://nanotech.ugatu.ac.ru>).

Acknowledgments. The research was funded by RFBR BRICS_7 Project No. 19-58-80018 (TEM studies) and Russian Science Foundation Project No. RSF 20-69-47029 (ECAP, XRS studies).

The authors thank the Nanotech Common Use Center of the Ufa State Aviation Technical University (<http://nanotech.ugatu.ac.ru>).

Литература/References

1. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in medicine, Berlin: Springer, 2001.
2. Колачев Б.А., Полькин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран: Справочник. М.: ВИЛС, 2000.
Kolachev B.A., Polkin I.S., Talalaev V.D. Titanium alloys of different countries: Reference book. Moscow: VILS, 2000 (In Russ.).
3. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Рябцева М.А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: Учеб. пос. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. С. 95—96.
Khlosov I.A., Pichugin V.F., Ryabtseva M.A. Fundamentals of biomechanics of biocompatible materials and biological tissues: textbook. Tomsk: Izdatelstvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2007. P. 95—96 (In Russ.).
4. Rho J.Y., Tsui T.Y., Pharr G.M. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. *Biomater.* 1997. Vol. 18 (20). P. 1325—1330.
5. Semlitsch M., Staub F., Webber H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants. *Biomed. Technol.* 1985. Vol. 30 (12). P. 334—339.
6. Rack H.J., Qazi J.I. Titanium alloys for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2006. Vol. 26. P. 1269—1277.
7. Van der Voet G.B., Marani E., Tio S., De Wolff F.A. Aluminum neurotoxicity. *Progress in Histochemistry and Cytochemistry.* 1991. Vol. 23 (1-4). P. 235—242.
8. Титановые сплавы. Металловедение титана и его сплавов. Под ред. Б.А. Колачева, С.Г. Глазунова. М.: Металлургия, 1992.
Kolachev B.A., Glazunov S.G. (eds.). Titanium alloys. Metallurgy of titanium and its alloys. Moscow: Metallurgiya, 1992 (In Russ.).
9. Nnamchi P.S. First principles studies on structural, elastic and electronic properties of new Ti—Mo—Nb—Zr alloys for biomedical applications. *Mater. Design.* 2016. Vol. 108. P. 60—67.
10. Bottino M.C., Coelho P.G., Yoshimoto M., König B., Henriques V.A.R., Bressiani A.H.A., Bressiani J.C. Histomorphologic evaluation of Ti—13Nb—13Zr alloys processed via powder metallurgy: A study in rabbits. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 28. P. 223—227.
11. Chen Y., Xu L., Liu Z., Kong F., Chen Z. Microstructures and properties of titanium alloys Ti—Mo for dental use. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2006. Vol. 16. P. 824—828.
12. Martins J.R.S., Nogueira R.A., Oliveira R., Donato T.A., Elias V., Claro A., Moraes J., Buzalaf M., Grandini C. Preparation and characterization of Ti—15Mo alloy used as biomaterial. *Mater. Res.* 2011. Vol. 14 (1). P. 107—112.
13. Konopatsky A.S., Dubinskiy S.M., Zhukova Y.S., Sheremetyev V., Brailovski V., Prokoshkin S.D., Filonov M.R. Ternary Ti—Zr—Nb and quaternary Ti—Zr—Nb—Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 702. P. 301—311. DOI: 10.1016/j.msea.2017.07.046.
14. Kudryashova A., Sheremetyev V., Lukashevich K., Cheverikin V., Inaekyan K., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti—18Zr—14Nb alloy for orthopedic implants. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 843. 156066. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156066.
15. Sheremetyev V., Kudryashova A., Cheverikin V., Korotitskiy A., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V. Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti—18Zr—14Nb (at.%) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 800. P. 320—326.
16. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: Получение, структура, свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
Valiev R.Z., Alexandrov I.V. Volumetric nanostructured metallic materials: Preparation, structure, properties. Moscow: Akademkniga, 2007 (In Russ.).
17. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: Fundamentals and applications: Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
18. Семенова И.П., Рааб Г.И., Валиев Р.З. Наноструктурные титановые сплавы: новые разработки и перспективы применения. *Российские нанотехнологии.* 2014. Т. 9. No. 5-6. С. 84—95.

- Semenova I.P., Raab G.I., Valiev R.Z.* Nanostructural titanium alloys: new developments and application prospects. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2014. Vol. 9. No. 5-6. P. 84—95 (In Russ.).
19. *Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V.V., Rack H., Lowe T.C., Petruzalka J., Dluhos L., Hrusak D., Sochova J.* Nanostructured titanium for biomedical applications. *Adv. Eng. Mater.* 2008. Vol. 10. P. B15—B17.
20. *Gunderov D.V., Polyakov A.V., Semenova I.P., Raab G.I., Churakova A.A., Gimaltdinova E.I., Sabirov I., Segurado J., Sitdikov V.D., Alexandrov I.V., Enikeev N.A., Valiev R.Z.* Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 562. P. 128—136.
21. *Saitova L.R., Höppel H.W., Göken M., Semenova I.P., Raab G.I., Valiev R.Z.* Fatigue behavior of ultrafine-grained Ti—6Al—4V ‘ELI’ alloy for medical applications. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 503. P. 145—147.
22. *Гатина С.А., Сулейманов Ф.Г., Семенова И.П.* Особенности усталостного разрушения ультрамелкозернистого сплава Ti—15Mo, полученного интенсивной пластической деформацией. *Деформация и разрушение материалов*. 2015. No. 5. С. 28—34.
- Gatina S.A., Suleimanov F.G., Semenova I.P.* Fatigue fracture features of ultrafine-grained Ti—15Mo alloy produced by severe plastic deformation. *Deformatsiya i razrushenie materialov*. 2015. No. 5. P. 28—34 (In Russ.).
23. *Sheremetev V., Derkach M., Prokoshkin S., Churakova A., Gunderov D., Raab G.* Effect of ECAP and annealing on structure and mechanical properties of metastable beta Ti—18Zr—15Nb (at.%) alloy. *Mater. Lett.* 2021. Vol. 305. P. 130760.

Влияние лазерной модификации поверхности на структуру и механические свойства эвтектических алюминиевых сплавов Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce и Al–6%Ni

© 2022 г. С.О. Рогачев, Е.А. Наумова, А.А. Комиссаров, М.А. Васина,
М.Д. Павлов, А.А. Токарь

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

Статья поступила в редакцию 13.04.2022 г., доработана 20.05.2022 г., подписана в печать 01.06.2022 г.

Аннотация: В настоящее время широко развивается аддитивное производство, включающее набор технологий изготовления изделий сложной формы с требуемым комплексом свойств. Большинство из них связаны с получением изделия путем плавления и сплавления частиц металлического порошка за счет лазерного излучения. Обладая превосходными литейными свойствами, эвтектические алюминиевые сплавы систем Al–Ca, Al–Ce, Al–La и Al–Ni могут быть перспективны для применения в аддитивных технологиях. Однако в литературе крайне мало информации о влиянии лазерной обработки на подобные структуры. В связи с этим в работе исследовали влияние лазерного излучения на структуру и механические свойства образцов из эвтектических составов, мас. %: Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce и Al–6%Ni. Для этого осуществляли сплошную лазерную модификацию их поверхностей. Степень упрочнения оценивали с помощью измерения микротвердости модифицированной поверхности. Установлены механизмы разрушения образцов при испытании на растяжение. Показано, что в структуре модифицированной поверхности образцов всех четырех сплавов распределение второго компонента становится более однородным по сравнению со структурой основного металла. В образце Al–8%Ca наблюдался наибольший упрочняющий эффект, который, однако, способствует охрупчиванию при растяжении. Тем не менее модифицированный сплав Al–8%Ca представляет интерес из-за его повышенной твердости и, возможно, повышенной износостойкости. Напротив, лазерная модификация поверхностей образцов Al–10%Ce, Al–10%La и Al–6%Ni обеспечивает меньший упрочняющий эффект, но способствует повышению их прочности при растяжении с формированием вязкого или смешанного вязкохрупкого излома. Полученные результаты подтверждают перспективность использования сплавов систем Al–Ca, Al–Ce, Al–La и Al–Ni в аддитивном производстве.

Ключевые слова: эвтектические алюминиевые сплавы, системы Al–Ca, Al–Ce, Al–La, Al–Ni, лазерная модификация поверхности, структура, механические свойства.

Рогачев С.О. — канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения и физики прочности, НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: csaar@mail.ru.

Наумова Е.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением, НИТУ «МИСиС». E-mail: jan73@mail.ru.

Комиссаров А.А. — канд. техн. наук, зав. лабораторией «Гибридные наноструктурные материалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: komissarov@misis.ru.

Васина М.А. — аспирант, инженер кафедры обработки металлов давлением, НИТУ «МИСиС». E-mail: mariavasina90@gmail.com.

Павлов М.Д. — инженер инжинирингового центра прототипирования высокой сложности «Кинетика», НИТУ «МИСиС». E-mail: mkpavlov@gmail.com.

Токарь А.А. — специалист по учебно-методической работе кафедры металловедения и физики прочности, НИТУ «МИСиС». E-mail: tokarb2005@mail.ru.

Для цитирования: Рогачев С.О., Наумова Е.А., Комиссаров А.А., Васина М.А., Павлов М.Д., Токарь А.А. Влияние лазерной модификации поверхности на структуру и механические свойства эвтектических алюминиевых сплавов Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce и Al–6%Ni. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 58–70.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-58-70.

Effect of laser surface modification on the structure and mechanical properties of Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce, and Al–6%Ni eutectic aluminum alloys

S.O. Rogachev, E.A. Naumova, A.A. Komissarov, M.A. Vasina, M.D. Pavlov, A.A. Tokar'

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

Received 13.04.2022, revised 20.05.2022, accepted for publication 01.06.2022

Abstract: Additive manufacturing, which includes a set of technologies for manufacturing complex-shaped products with the required set of properties, is currently widely developed. Most additive technologies are associated with the manufacture of the product by melting and fusion of metal powder particles due to laser irradiation. Al–Ca, Al–Ce, Al–La, and Al–Ni eutectic aluminum alloys featuring excellent casting properties are supposedly promising for use in additive technologies. However, there is very little information on the effect of laser processing on such eutectic structures in the literature. In this regard, the paper investigated the effect of laser irradiation on the structure and mechanical properties of samples made of eutectic compositions, namely Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce, and Al–6%Ni. This was achieved by continuous laser modification of their surfaces. The hardening level was evaluated by measuring the microhardness of the modified surface. The mechanisms of sample fracture under tensile testing were established. It was shown that the distribution of the second component in the structure of modified sample surfaces of all the four alloys becomes more uniform compared to the base metal structure. In the Al–8%Ca alloy, the greatest hardening effect was observed, which, however, contributes to embrittlement under tensile stress. However, the modified Al–8%Ca alloy is of interest because of its increased hardness and possibly increased wear resistance. On the contrary, laser modification of the Al–10%Ce, Al–10%La, and Al–6%Ni alloy sample surfaces provides a lower hardening effect, but increases their tensile strength with the formation of a ductile or mixed ductile-brittle fracture. The results obtained confirm the prospects of using the Al–Ca, Al–Ce, Al–La, and Al–Ni alloys in additive manufacturing.

Keywords: eutectic aluminum alloys, Al–Ca, Al–Ce, Al–La, Al–Ni systems, laser surface modification, structure, mechanical properties.

Rogachev S.O. — Cand. Sci. (Eng.), assistant professor of the Department of physical metallurgy and physics of strength, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4).
E-mail: csaap@mail.ru.

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

Komissarov A.A. — Cand. Sci. (Eng.), head of the Laboratory «Hybrid Nanostructured Materials», NUST «MISIS».
E-mail: komissarov@misis.ru.

Vasina M.A. — graduate student, engineer of the Department of metal forming, NUST «MISIS».
E-mail: mariavasina90@gmail.com.

Pavlov M.D. — engineer of the Center of prototyping of high complexity «Kinetics», NUST «MISIS».
E-mail: mkpavlov@gmail.com.

Tokar' A.A. — a specialist in educational and methodological work of the Department of physical metallurgy and physics of strength, NUST «MISIS». E-mail: tokarb2005@mail.ru.

For citation: Rogachev S.O., Naumova E.A., Komissarov A.A., Vasina M.A., Pavlov M.D., Tokar' A.A. Effect of laser surface modification on the structure and mechanical properties of Al–8%Ca, Al–10%La, Al–10%Ce, and Al–6%Ni eutectic aluminum alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 58–70 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-58-70.

Введение

С начала 2000-х годов широкое распространение получили процессы 3D-печати (аддитивные технологии) [1–5]. Они включают в себя технологические методы производства, основанные на поэтапном формировании изделия или прототипа путем добавления материала на основу. Наиболее часто аддитивные процессы реализуются за счет использования лазерного излучения для плавления и сплавления частиц металлического порошка. В сравнении с классическими технологиями производства (литье, прокатка, штамповка и пр.) металлические объекты, полученные аддитивными методами, по эксплуатационным

характеристикам пока во многом уступают традиционным.

Тем не менее аддитивное производство имеет предпосылки стать важной технологией получения изделий сложной формы с требуемым комплексом свойств, радикально изменив привычные методы организации производственного процесса [6, 7]. Аддитивное производство позволяет легко масштабировать идеи от прототипа до полномасштабного производственного процесса. Топологическая оптимизация, бионический дизайн и другие инновационные подходы позволяют снижать вес конструкций в несколько раз, что особенно це-

няется в аэрокосмической области. Себестоимость металлических изделий, полученных аддитивными методами, будет неуклонно снижаться, так как ежегодно разрабатываются новые технологические и конструкторские решения, появляются новые производственные подходы.

Сегодня алюминиевые сплавы остаются популярными конструкционными материалами, поскольку они способны существенно снизить массу изделия или конструкции [8]. Для 3D-печати широко используются порошки литейных эвтектических сплавов на основе системы Al—Si, таких как AlSi10Mg, AlSi12, AlSi7Mg0,6, AlSi9Cu3 и некоторые другие [9—13]. Исследования показывают, что лазерное воздействие на алюминий и его сплавы позволяет заметно повысить их прочность и улучшить комплекс свойств в целом по сравнению с металлом, производимым традиционным способом [14—18]. Это связано с переходом материала в неравновесное состояние из-за сверхбыстрой скорости охлаждения и циклического теплового эффекта при лазерном воздействии [19—22]. Повышение прочности всегда актуально для материалов конструкционного назначения. В ряде работ отмечается улучшение коррозионных свойств сплавов после лазерной обработки [23, 24].

Несмотря на превосходные литейные характеристики Al—Si-сплавов, у них есть ряд существенных недостатков, в первую очередь — хрупкость. Поэтому создание новых алюминиевых сплавов с улучшенным комплексом физико-механических свойств, а также методов управления этими свойствами является актуальной задачей. Разработанные в последние годы эвтектические сплавы системы Al—Ca могут быть рассмотрены как альтернатива Al—Si-сплавам [25]. Они обладают средним уровнем прочности в ряду алюминиевых сплавов, но высокотехнологичны при литье, поскольку имеют узкие интервалы кристаллизации, а в отожженном состоянии, в отличие от Al—Si-сплавов, легко деформируются, несмотря на высокую долю интерметаллидных фаз в структуре [26, 27]. Кроме этого, в мире существует интерес к алюминиевым сплавам, легированным никелем, а также редкоземельными металлами (Ce, La и др.), поскольку они образуют с алюминием эвтектические системы, могут иметь повышенные рабочие температуры и использоваться для двигателестроения [28—30].

Благодаря превосходным литейным свойствам рассмотренные выше алюминиевые сплавы, осо-

бенно сплавы эвтектического состава, потенциально перспективны для применения в аддитивных технологиях. Однако в литературе крайне мало информации о влиянии лазерной обработки на подобные структуры. На практике упрочняющий эффект лазерного воздействия удобно изучать, осуществляя сплошную лазерную обработку поверхности образца, тем самым создавая условия, близкие к условиям 3D-печати. Поэтому целью работы было исследование влияния лазерной обработки (модификации) поверхности на структуру и механические свойства образцов эвтектических сплавов составов, мас. %: Al—8%Ca, Al—10%La, Al—10%Ce и Al—6%Ni.

Материалы и методика исследования

Алюминиевые сплавы Al—8%Ca, Al—10%Ce, Al—10%La и Al—6%Ni были получены в виде отливок диаметром 20 мм и длиной 200 мм. Исследования проводили на пластинах высотой ~5 мм, которые получали из отливки электроискровым методом.

Сплошную модификацию плоской поверхности пластин проводили с помощью установки SLM Solutions 280HL («SLM Solutions», Германия) в следующем режиме: мощность импульсного лазера — 370 Вт, длина волны — 1070 нм, частота ~15 кГц, диаметр сфокусированного пучка — 80 мкм, скорость сканирования — 750 мм/с, плотность мощности на поверхность ~49 Вт/см².

Для дальнейших исследований полученные пластины резали с использованием электроэрозионного станка на более тонкие пластины в соответствии с рис. 1. Таким образом, одна из отрезанных пластин представляла собой основной металл (подложку) с модифицированной поверхностью, а другая — только основной металл. Далее из них с использованием электроэрозионного станка вырезали миниатюрные разрывные образцы толщиной 0,25—0,28 мм, длиной и шириной рабочей части 5,0 и 1,45 мм соответственно. Из пластин с модифицированной поверхностью разрывные образцы вырезали вдоль и поперек направления наплавки, а из пластин основного металла — в произвольном направлении. Испытание на растяжение проводили при комнатной температуре с помощью испытательной машины INSTRON 5966 («Instron», США) и специальных переходников. Испытывали по 2 образца на точку.

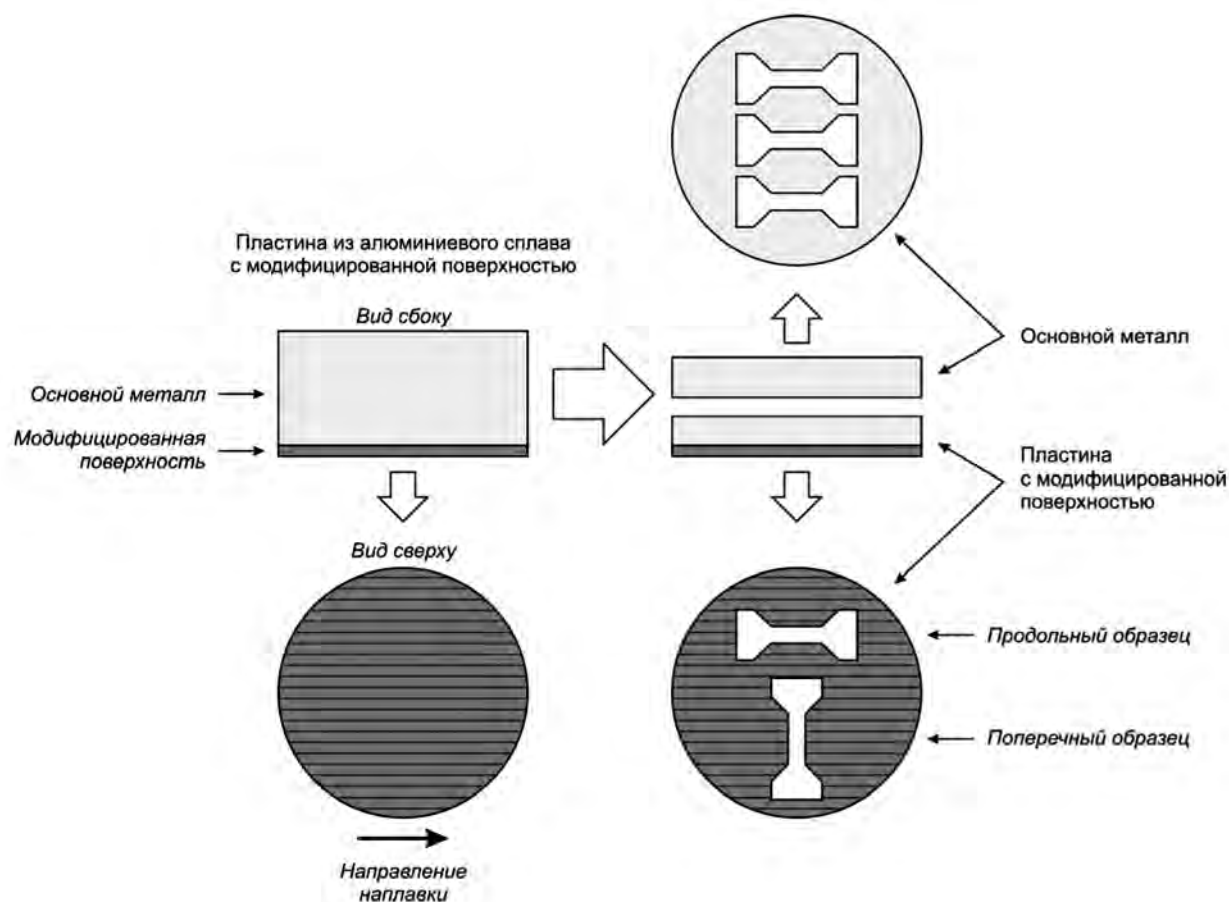


Рис. 1. Схема получения образцов для механических испытаний

Fig. 1. Diagram of mechanical test sample preparation

Для оценки упрочняющего эффекта лазерного воздействия измеряли микротвердость по Виккерсу (нагрузка 0,5 Н, время выдержки 10 с) модифицированной поверхности и основного металла, используя микротвердомер Micromet 5101 («Buehler», Германия). Осуществляли по 10 измерений случайным образом с последующим расчетом среднего арифметического значения и среднеквадратического отклонения.

Поверхность образцов, а также микроструктуру поперечных шлифов изучали на оптическом микроскопе Axio Scope A1 («Carl Zeiss», Германия). Предварительно поперечные шлифы травили в 5 %-ном растворе плавиковой кислоты.

Для проведения микроанализа и построения карт распределения элементов на поперечных шлифах использовали сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 (Чехия), укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA Energy 15013 X-act

(«Oxford Instruments», Великобритания) с детектором X-act ADD и программным обеспечением INCA Energy. Фотографии микроструктуры получали в режиме отраженных электронов (BSE). Этот же прибор использовали для анализа изломов разрывных образцов в режиме вторичных электронов (SE).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны поверхности модифицированных образцов алюминиевых сплавов, исследованные с помощью оптической микроскопии. Видны параллельные лазерные проплавы одинаковой ширины — около 100 мкм.

На рис. 3 представлены поперечные сечения образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью. Видно, что структура наплавленного слоя (верхняя часть изображения) отличается от структуры основного металла

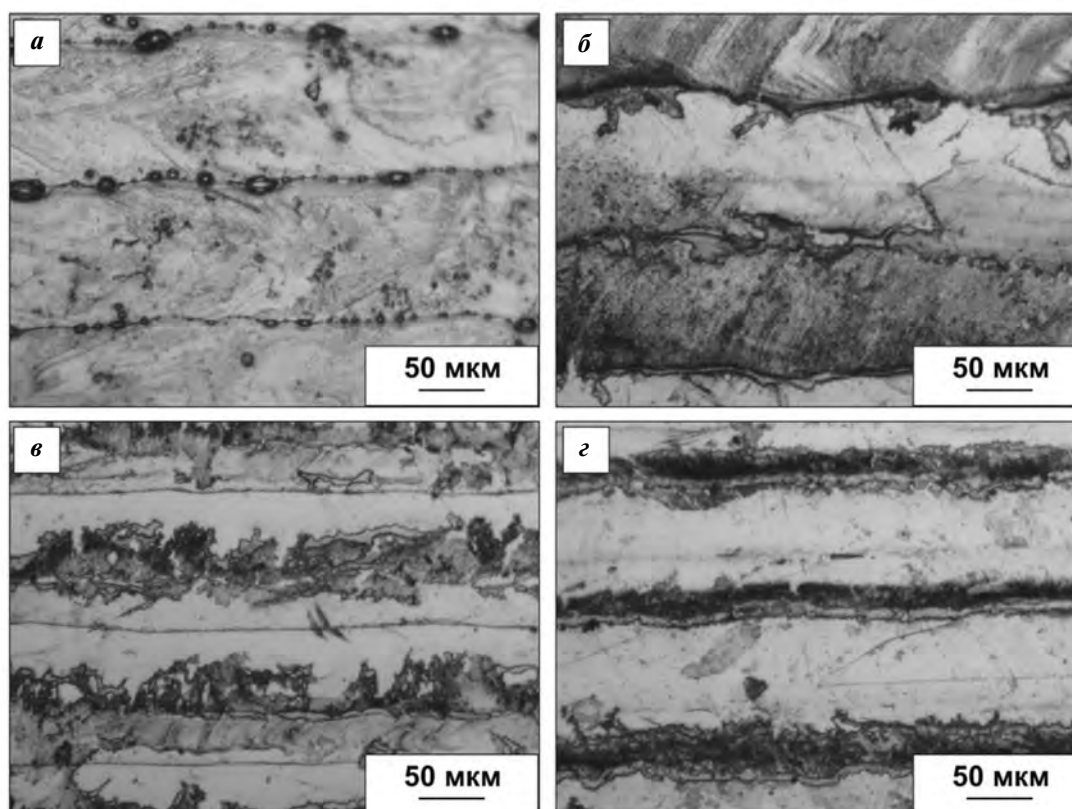


Рис. 2. Модифицированная поверхность образцов алюминиевых сплавов (ОМ)

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La и *г* – Al–6%Ni

Fig. 2. Modified surface of aluminum alloy samples (optical microscopy)

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La and *г* – Al–6%Ni

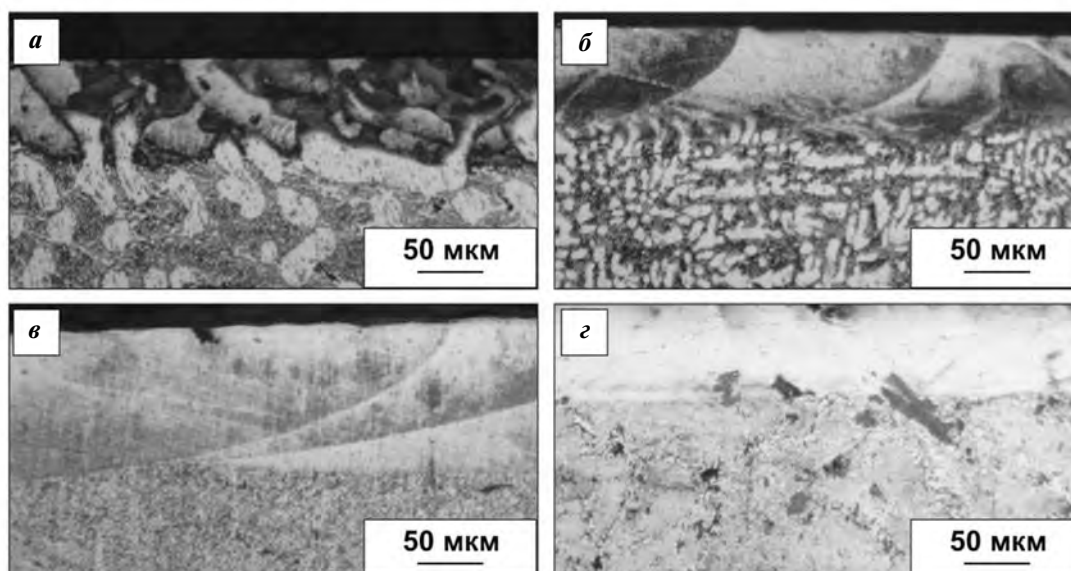


Рис. 3. Поперечное сечение образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью (ОМ)

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La и *г* – Al–6%Ni

Fig. 3. Cross section of aluminum alloy samples with a modified surface (optical microscopy)

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La and *г* – Al–6%Ni

(нижняя часть), где наблюдаются ветви дендритов алюминия и эвтектика разной дисперсности. Наиболее крупные дендриты выявлены в структуре сплава Al–8%Ca (рис. 2, а), а более мелкие — Al–10%Ce (рис. 2, б). Структура образцов Al–10%La и Al–6%Ni оптическим микроскопом не разрешается (рис. 2, в, г). Средняя толщина наплавленного слоя для сплавов Al–8%Ca, Al–10%Ce, Al–10%La и Al–6%Ni составила 62 ± 8 , 90 ± 9 , 70 ± 10 и 128 ± 9 мкм соответственно.

Более детальные изображения структуры образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 4. В левой части изображений видна модифицированная поверхность, в правой — основной металл. Структура основного металла всех четырех сплавов неоднородна и представляет собой совокупность дендритов алюминия и эвтектики. Хорошо видно тонкодисперсное строение эвтектики в

образцах Al–10%La и Al–6%Ni (рис. 4, в, г). В то же время структура модифицированной поверхности всех четырех сплавов является преимущественно однородной, четко просматриваются отдельные зоны плавления с типичной эллиптической формой (кроме образца Al–6%Ni, структура модифицированной поверхности которого выглядит полностью однородной).

На концентрационных картах распределения химических элементов в поперечном сечении образцов (рис. 5) видно неравномерное распределение второго компонента в структуре основного металла, за исключением сплава Al–10%La, в структуре которого распределение лантана является однородным из-за очень дисперсной эвтектики.

Следует отметить, что наряду с такой же дисперсной эвтектикой в структуре сплава Al–6%Ni присутствуют и очень крупные (до 50 мкм) первичные кристаллы Al_3Ni в форме грубых пластин

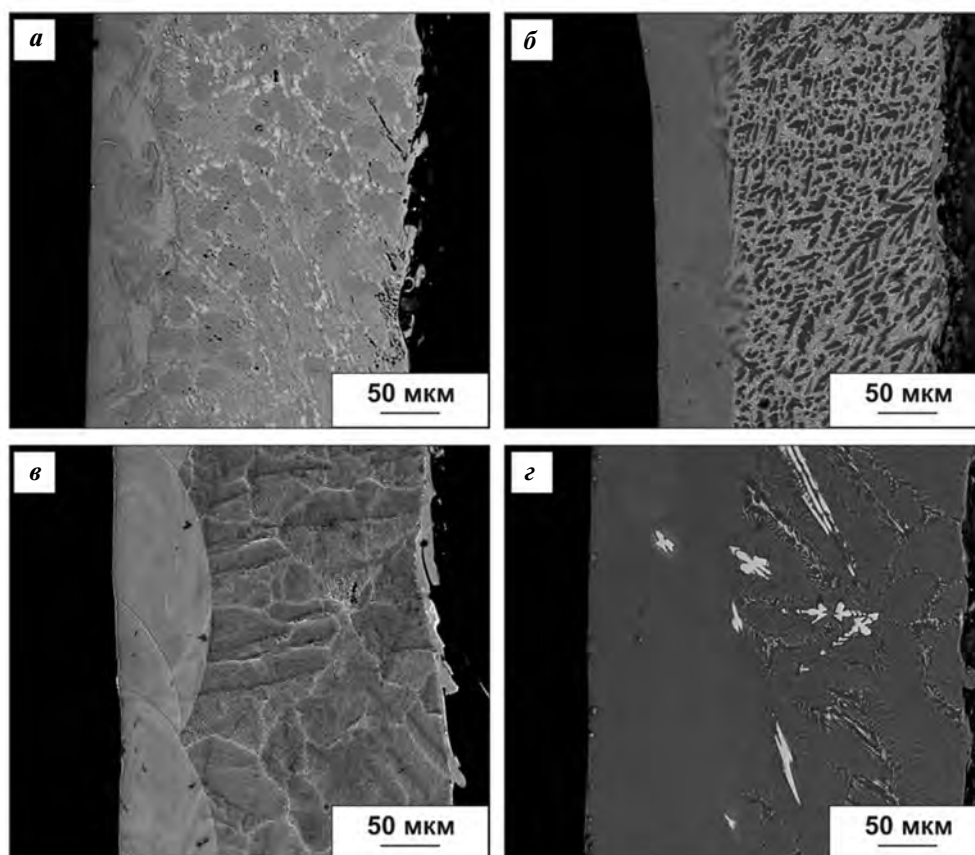


Рис. 4. Поперечное сечение образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью (СЭМ)

а — Al–8%Ca, б — Al–10%Ce, в — Al–10%La и г — Al–6%Ni

Fig. 4. Cross section of aluminum alloy samples with a modified surface (scanning electron microscopy)

а — Al–8%Ca, б — Al–10%Ce, в — Al–10%La and г — Al–6%Ni

и многогранников. В то же время в структуре модифицированной поверхности образцов всех четырех сплавов распределение второго компонента становится преимущественно однородным.

Микротвердость модифицированной поверхности образцов всех четырех сплавов выше, чем у основного металла (табл. 1).

Механические свойства образцов исследуемых

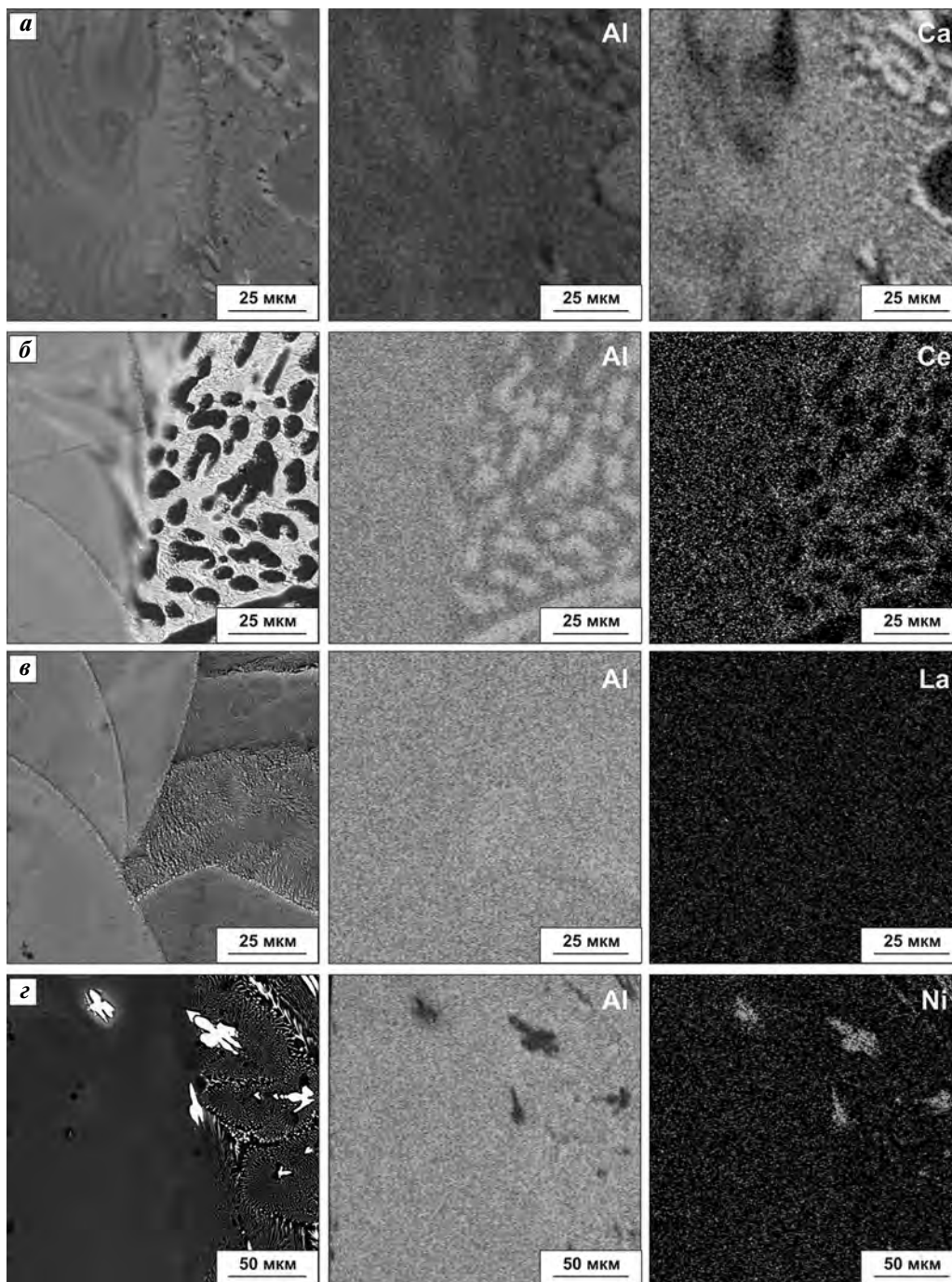


Рис. 5. Структура (СЭМ) и концентрационные карты распределения химических элементов в поперечном сечении образцов алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La и *з* – Al–6%Ni

Fig. 5. Structure (scanning electron microscopy) and concentration distribution maps of chemical elements in the cross section of aluminum alloy samples with a modified surface

a – Al–8%Ca, *б* – Al–10%Ce, *в* – Al–10%La and *з* – Al–6%Ni

Таблица 1. Микротвердость исследуемых сплавов и упрочняющий эффект (относительный прирост твердости) лазерного воздействия

Table 1. Microhardness of samples studied and hardening effect (relative hardness gain) of laser irradiation

Сплав	Микротвердость, HV		Относительный прирост твердости
	Осн. металл	Мод. пов-ть	
Al–8%Ca	86±3	228±27	2,6
Al–10%Ce	48±3	80±9	1,7
Al–10%La	61±3	94±3	1,5
Al–6%Ni	59±3	133±12	2,2

Таблица 2. Усредненные значения механических свойств алюминиевых сплавов до и после модификации поверхности

Table 2. Averaged values of aluminum alloy mechanical properties before and after surface modification

Сплав	Ориентация образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	σ_s^* , МПа
Al–8%Ca	Литой	157	159	1,3	—
	Продольный	171	180	1,2	206
	Поперечный	154	171	1,2	143
Al–10%Ce	Литой	80	120	6,9	—
	Продольный	137	171	4,4	245
	Поперечный	112	114	3,1	175
Al–10%La	Литой	142	159	3,9	—
	Продольный	182	197	3,4	287
	Поперечный	149	158	1,5	166
Al–6%Ni	Литой	83	134	3,3	—
	Продольный	180	221	1,9	281
	Поперечный	147	225	1,3	213
* Рассчитанный по уравнению (2) предел текучести модифицированной поверхности.					

алюминиевых сплавов до и после модификации поверхности приведены в табл. 2. Видно, что лазерная обработка поверхности оказала различное влияние на изменение их механических характеристик (замечим, что количественная оценка изменения механических показателей связана с погрешностью из-за несколько разной толщины разрывных образцов).

Так, для сплава Al–8%Ca не выявлено ярко выраженного влияния на изменение прочности как продольных, так и поперечных образцов. Для сплава Al–10%La модификация поверхности привела к повышению предела текучести (на 30 %) и предела прочности (на 25 %) продольного образца и не изменила их значения у поперечного. Напротив, для сплавов Al–10%Ce и Al–6%Ni модификация поверхности привела к ярко выраженному

(в 1,4–1,7 и 1,8–2,2 раза соответственно) повышению предела текучести как продольного, так и поперечного образцов. В то же время для сплава Al–10%Ce обработка поверхности привела к повышению предела прочности продольного образца (в 1,4 раза) и не изменила его у поперечного, а у сплава Al–6 %Ni предел прочности увеличился (в 1,6 раза) как у продольного, так и у поперечного образцов. Для всех четырех модифицированных сплавов предел текучести продольного образца выше, чем поперечного, а предел прочности превышает или сопоставим с пределом прочности поперечного образца (табл. 3).

Лазерная модификация поверхности либо не оказала влияния на относительное удлинение (для сплава Al–8%Ca), либо привела к его снижению (Al–10%Ce, Al–10%La и Al–6%Ni). Для

Таблица 3. Результаты сравнения механических свойств алюминиевых сплавов после модификации поверхности в продольном и поперечном направлениях

Table 3. Results of comparing aluminum alloy mechanical properties after surface modification in longitudinal and transverse directions

Сплав	Отношение значений механических свойств продольных и поперечных образцов			
	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	σ_s
Al–8%Ca	1,11	1,05	1,00	1,16
Al–10%Ce	1,22	1,5	1,42	1,39
Al–10%La	1,22	1,25	2,27	1,37
Al–6%Ni	1,22	0,98	1,46	1,35

модифицированных сплавов относительное удлинение продольного образца сопоставимо (для сплава Al–8%Ca) или ниже (Al–10%Ce, Al–10%La и Al–6%Ni) относительного удлинения поперечного образца.

Очевидно, что образец с модифицированной поверхностью можно представить как двухслойный композит. В этом случае его предел текучести можно рассчитать по правилу аддитивности в соответствии с уравнением

$$\sigma = \sigma_s h_s + \sigma_m h_m, \quad (1)$$

где σ_s и h_s — предел текучести и отношение толщины модифицированного слоя к толщине образца; σ_m и h_m — предел текучести и отношение толщины основного металла к толщине образца.

Тогда предел текучести модифицированного слоя можно рассчитать как

$$\sigma_s = (\sigma - \sigma_m h_m) / h_s. \quad (2)$$

Полученные результаты для четырех сплавов приведены в табл. 2. Видно, что для сплава Al–8%Ca предел текучести модифицированной поверхности продольного образца по сравнению с основным металлом выше (на 30 %), а поперечного — даже немного ниже. Для сплава Al–10%La предел текучести модифицированной поверхности продольного образца выше (в 2 раза), чем у основного металла, а поперечного — сопоставим с ним. Напротив, для сплавов Al–10%Ce и Al–6%Ni предел текучести модифицированной поверхности как продольного, так и поперечного образцов многократно (в 2,2–3,1 и 2,6–3,4 раза,

соответственно) выше по сравнению с основным металлом. При этом предел текучести модифицированной поверхности продольных образцов всех четырех сплавов выше, чем поперечных.

Изображения поверхностей изломов разрывных образцов четырех алюминиевых сплавов с модифицированной поверхностью, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 6. Видно, что разрушение модифицированного слоя образца сплава Al–8%Ca происходит по механизму скола (рис. 6, а, б), что указывает на сильную охрупченность слоя. Можно предположить, что при растяжении образца в модифицированном слое происходит раннее трещинообразование, что объясняет его низкую прочность и отсутствие вклада в упрочнение образца. Поверхность разрушения образца сплава Al–10%Ce в области модифицированного слоя имеет относительно развитый рельеф, что свидетельствует о наличии пластической деформации (рис. 6, в, г). Поверхность разрушения образца сплава Al–10%La в модифицированном слое преимущественно плоская, однако микромеханизм разрушения — вязкий, мелкоячеистый (рис. 6, д, е). В области основного металла сплава Al–10%La наблюдаются значительная утяжка и однородный вязкий ячеистый излом. Поверхность разрушения образца сплава Al–6 %Ni в модифицированном слое смешанная: встречаются области как хрупкого разрушения по механизму скола, так и вязко-ячеистого (рис. 6, ж, з).

Упрочняющий эффект лазерного воздействия может быть связан с формированием пересыщенного твердого раствора и/или измельчением эвтектических частиц в структуре модифицированной поверхности [31]. Согласно полученным результатам, лазерная обработка поверхности эвтектических алюминиевых сплавов оказывает различный упрочняющий эффект в зависимости от типа эвтектики.

Так, для сплава Al–8%Ca достигнуты наибольшие упрочняющий эффект и микротвердость модифицированной поверхности, что, однако, привело к охрупчиванию и раннему трещинообразованию образца при растяжении. Напротив, меньшие упрочняющий эффект и микротвердость модифицированной поверхности в сплавах Al–10%Ce, Al–10%La и Al–6%Ni способствовали повышению их прочности при растяжении. При этом механизм разрушения модифицированных образцов отличался. В изломах сплава Al–10 %La

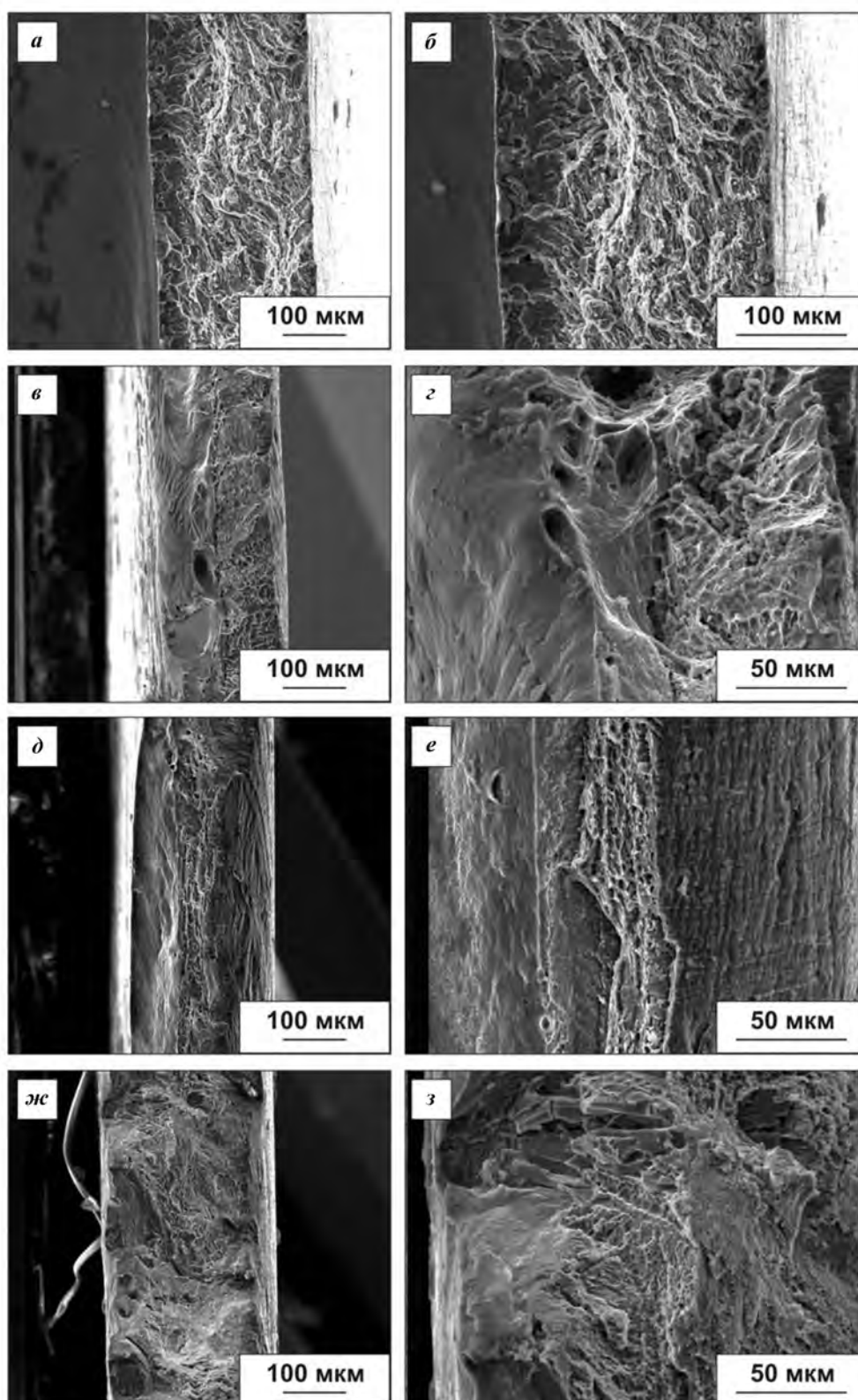


Рис. 6. Поверхности изломов разрывных образцов модифицированных алюминиевых сплавов (СЭМ)
a, б – Al–8%Ca; *в, з* – Al–10%Ce; *д, е* – Al–10%La; *ж, з* – Al–6%Ni

Fig. 6. Fracture surfaces of modified aluminum alloy tensile samples (scanning electron microscopy)
a, б – Al–8%Ca; *в, з* – Al–10%Ce; *д, е* – Al–10%La; *ж, з* – Al–6%Ni

с наименьшим упрочняющим эффектом присутствовала в основном вязкоямокая составляющая, а в сплаве Al—6%Ni с наибольшим упрочняющим эффектом в изломах велика доля хрупкой составляющей (из-за наличия очень крупных первичных хрупких частиц).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сплошная лазерная модификация поверхности перспективна для упрочнения эвтектических сплавов систем Al—Ca, Al—Ce, Al—La и Al—Ni. Однако практическое применение такого упрочнения различно. Сплав Al—8%Ca с лазерной модификацией поверхности по данному режиму, по-видимому, представляет интерес с точки зрения повышенной износостойкости. В то же время лазерная модификация сплавов Al—Ce, Al—La и Al—Ni позволяет увеличить их ресурс как конструкционных материалов, работающих в условиях нагружения. Следует еще раз отметить, что при лазерном воздействии на поверхность сплавов создаются условия, близкие к условиям лазерной 3D-печати. Поэтому все четыре сплава представляют несомненный интерес для применения в аддитивных технологиях.

Выводы

По результатам исследования влияния сплошной лазерной модификации поверхности на структуру и механические свойства эвтектических алюминиевых сплавов Al—8%Ca, Al—10%La, Al—10%Ce и Al—6%Ni сделаны следующие выводы.

1. Средняя толщина наплавленного слоя при одинаковых параметрах обработки для сплавов Al—8%Ca, Al—10%Ce, Al—10%La и Al—6%Ni составила 62 ± 8 , 90 ± 9 , 70 ± 10 и 128 ± 9 мкм соответственно. В структуре модифицированной поверхности образцов всех четырех сплавов распределение второго компонента становится более однородным по сравнению с распределением в основном металле за счет сильного диспергирования структуры.

2. В сплаве Al—8%Ca наблюдается наибольший упрочняющий эффект (в 2,6 раза), который, однако, способствует охрупчиванию образца при растяжении. Тем не менее модифицированный сплав Al—8%Ca представляет интерес из-за повышенной твердости, которая коррелирует с износостойкостью. Напротив, лазерная модификация поверхностей образцов Al—10%Ce, Al—10%La и

Al—6%Ni обеспечивает меньший упрочняющий эффект (в 1,5—2,2 раза), но способствует повышению их прочности при растяжении с формированием вязкого или смешанного вязкохрупкого излома.

Таким образом, полученные результаты подтверждают перспективность использования сплавов систем Al—Ca, Al—Ce, Al—La и Al—Ni в аддитивном производстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-19-00746).

Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке в лице Минобрнауки РФ (№ 075-15-2021-696).

Acknowledgments. *This research was funded by the Russian Science Foundation (Grant No. 20-19-00746).*

The structure was studied at the Materials Science and Metallurgy common use center equipment under the sponsorship of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 075-15-2021-696).

Литература/References

1. Zafar M.Q., Zhao H. 4D Printing: Future insight in additive manufacturing. *Met. Mater. Int.* 2019. Vol. 26. P. 564—585. DOI: 10.1007/s12540-019-00441-w.
2. Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimization and mechanical properties development. *Mater. Design.* 2015. Vol. 65. P. 417—424. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.09.044.
3. Гаршев А.В., Козлов Д.А., Евдокимов П.В., Филиппов Я.Ю., Орлов Н.К., Путляев В.И., Четвертухин А.В., Петров А.К. Анализ порошков алюминиевых сплавов, изготовленных распылением расплавов и предназначенных для производства изделий методами аддитивных технологий. *Материаловедение.* 2018. No. 12. С. 12—16. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-12-12-16.
- Garshiev A.V., Kozlov D.A., Evdokimov P.V., Filippov Y.Y., Orlov N.K., Putlyaev V.I., Chetvertukhin A.V., Petrov A.K. Analysis of aluminum alloy powders for additive manufacturing fabricated by atomization. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. Vol. 10. P. 901—905. DOI: 10.1134/S2075113319040130.
4. Попкова И.С., Золоторевский В.С., Солонин А.Н. Производство изделий из алюминия и его сплавов методом селективного лазерного плавления. *Технология легких сплавов.* 2015. No. 4. С. 14—24.
- Popkova I.S., Zolotarevskij V.S., Solonin A.N. Production of products from aluminum and its alloys by selective

- laser melting. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2015. No. 4. P. 14–24 (In Russ.).
5. Galy C., Le Guen E., Lacoste E., Arvieu C. Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences. *Addit. Manuf.* 2018. Vol. 22. P. 165–175. DOI: 10.1016/j.addma.2018.05.005.
 6. Gromov A.A., Nalivaiko A.Yu., Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Buryakovskaya O.A., Kislenko S.A., Zhuk A.Z., Shkolnikov E.I., Slyusarskiy K.V., Osipenkova A.A., Arnautov A.N. Aluminum–alumina composites: Pt. I. Obtaining and characterization of powders. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 3180. DOI: 10.3390/ma12193180.
 7. Кубанова А.Н., Сергеев А.Н., Добровольский Н.М., Гвоздев А.Е., Медведев П.Н., Малий Д.В. Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий. *Чебышевский сборник*. 2020. Т. 20. No. 3. С. 453–477.
Kubanova A.N., Sergeev A.N., Dobrovol'skiy N.M., Gvozdev A.E., Medvedev P.N., Malij D.V. Features of materials and technologies for additive manufacturing of products. *Chebyshevskij sbornik*. 2020. Vol. 20. No. 3. P. 453–477 (In Russ.).
 8. Rogachev S.O., Naumova E.A., Vasileva E.S., Magurina M.Yu., Sundeev R.V., Veligzhanin A.A. Structure and mechanical properties of Al–Ca alloys processed by severe plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 767. P. 138410. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138410.
 9. Marola S., Manfredi D., Fiore G., Poletti M.G., Lombardi M., Fino P., Battezzati L. A comparison of Selective Laser melting with bulk rapid solidification of AlSi₁₀Mg alloy. *J. Alloys. Compd.* 2018. Vol. 742. P. 271–279. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.309.
 10. Liu X., Zhao C., Zhou X., Shen Z., Liu W. Microstructure of selective laser melted AlSi₁₀Mg alloy. *Mater. Design*. 2019. Vol. 168. P. 107677. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107677.
 11. Maskery I., Aboulkhair N.T., Aremu A.O., Tuck C.J., Ashcroft I.A., Wildman R.D., Hague R.J.M. A mechanical property evaluation of graded density Al–Si₁₀–Mg lattice structures manufactured by selective laser melting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 670. P. 264–274. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.013.
 12. Zhu S., Song S., Chen Y., Zhao F., Yang W., Li Z., Shi Y., Yu S. Effect of in-situ Al₂O₃ on tensile strength and ductility of AlSi₁₀Mg alloy fabricated by selective laser melting. *Mater. Lett.* 2022. Vol. 308. P. 131108. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131108.
 13. Takata N., Kodaira H., Sekizawa K., Suzuki A., Kobashi M. Change in microstructure of selectively laser melted AlSi₁₀Mg alloy with heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 704. P. 218–228. DOI: 10.1016/j.msea.2017.08.029.
 14. Al-Saedi D.S.J., Masood S.H., Faizan-Ur-Rab M., Alomarah A., Ponnusamy P. Mechanical properties and energy absorption capability of functionally graded F2BCC lattice fabricated by SLM. *Mater. Design*. 2018. Vol. 144. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.01.059.
 15. Nalivaiko A.Y., Ozherelkov D.Y., Arnautov A.N., Zmanovsky S.V., Osipenkova A.A., Gromov A.A. Selective laser melting of aluminum–alumina powder composites obtained by hydrothermal oxidation method. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2020. Vol. 126. No. 11. P. 871. DOI: 10.1007/s00339-020-04029-9.
 16. Li X.P., Wang X.J., Saunders M., Suvorova A., Zhang L.C., Liu Y.J., Fang M.H., Huang Z.H., Sercombe T.B. A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25 % tensile ductility. *Acta Mater.* 2015. Vol. 95. P. 74–82. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.05.017.
 17. Zhang C., Zhu H., Liao H., Cheng Y., Hu Z., Zeng X. Effect of heat treatments on fatigue property of selective laser melting AlSi₁₀Mg. *Int. J. Fatigue*. 2018. Vol. 116. P. 513–522. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2018.07.016.
 18. Rao J.H., Zhang Y., Fang X., Chen Y., Wu X., Davies C.H.J. The origins for tensile properties of selective laser melted aluminium alloy A357. *Addit. Manuf.* 2017. Vol. 17. P. 113–122. DOI: 10.1016/j.addma.2017.08.007.
 19. Takata N., Liu M., Kodaira H., Suzuki A., Kobashi M. Anomalous strengthening by supersaturated solid solutions of selectively laser melted Al–Si-based alloys. *Addit. Manuf.* 2020. Vol. 33. P. 101152. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101152.
 20. Liu Y., Wang Y., Wu X., Shi J. Nonequilibrium thermodynamic calculation and experimental investigation of an additively manufactured functionally graded material. *J. Alloys. Compd.* 2020. Vol. 838. P. 155322. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155322.
 21. Marola S., Manfredi D., Fiore G., Poletti M.G., Lombardi M., Fino P., Battezzati L. A comparison of selective laser melting with bulk rapid solidification of AlSi₁₀Mg alloy. *J. Alloys. Compd.* 2018. Vol. 742. P. 271–279. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.309.
 22. Liu Y.J., Liu Z., Jiang Y., Wang G.W., Yang Y., Zhang L.C. Gradient in microstructure and mechanical property of selective laser melted AlSi₁₀Mg. *J. Alloys. Compd.* 2018. Vol. 735. P. 1414–1421. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.020.
 23. Yang Y., Chen Y., Zhang J., Gu X., Qin P., Dai N., Li X., Kruth J.-P., Zhang L.-C. Improved corrosion behavior of ultrafine-grained eutectic Al–12Si alloy produced

- by selective laser melting. *Mater. Des.* 2018. Vol. 146. P. 239–248. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.03.025.
24. Gharbi O., Jiang D., Feenstra D.R., Kairy S.K., Wu Y., Hutchinson C.R., Birbilis N. On the corrosion of additively manufactured aluminium alloy AA2024 prepared by selective laser melting. *Corros. Sci.* 2018. Vol. 143. P. 93–106. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.08.019.
 25. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al–Ca eutectic alloys. *J. Alloys. Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741–747. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.155.
 26. Рогачев С.О., Наумова Е.А., Карелин Р.Д., Андреев В.А., Перкас М.М., Юсупов В.С., Хаткевич В.М. Структура и механические свойства эвтектического алюминиевого сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после теплого равноканального углового прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 2. С. 56–65. DOI: 10.17073/0021-3438-2021-2-56-65.
Rogachev S.O., Naumova E.A., Karelin R.D., Andreiev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Khatkevich V.M. Structure and mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc eutectic aluminum alloy after warm equal channel angular pressing. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 3. P. 293–301. DOI: 10.3103/S1067821221030123.
 27. Belov N.A., Batyshev K.A., Doroshenko V.V. Microstructure and phase composition of the eutectic Al–Ca alloy, additionally alloyed with small additives of zirconium, scandium and manganese. *Non-Ferr. Met.* 2017. No. 2. P. 49–54. DOI: 10.17580/nfm.2017.02.09.
 28. Cao Z., Kong G., Che Ch., Wang Y., Peng H. Experimental investigation of eutectic point in Al-rich Al–La, Al–Ce, Al–Pr and Al–Nd systems. *J. Rare Earths.* 2017. Vol. 35. P. 1022–1028. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)61008-1.
 29. Akopyan T.K., Belov N.A., Naumova E.A., Letyagin N. New in-situ Al matrix composites based on Al–Ni–La eutectic. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 245. P. 110–113. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.02.112.
 30. Michi R.A., Sisco K., Bahl S., Yang Y., Poplawsky J.D., Allard L.F., Dehoff R.R., Plotkowski A., Shyam A. A creep-resistant additively manufactured Al–Ce–Ni–Mn alloy. *Acta Mater.* 2022. Vol. 227. P. 117699. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.117699.
 31. Тарасова Т.В., Гвоздева Г.О., Тихонова Е.П. Перспективы использования лазерного излучения для поверхностной обработки цветных сплавов. *Вестник МГТУ Станкин.* 2012. No. 2. С. 140–143.
Tarasova T.V., Gvozdeva G.O., Tihonova E.P. Aspects of use of laser emission for a surface treatment of non-ferrous alloys. *Vestnik MGTU Stankin.* 2012. No. 2. P. 140–143 (In Russ.).

Влияние нагрева в различных средах твердых сплавов групп ВК и ТК на качество поверхности

© 2022 г. С.И. Богодухов, Е.С. Козик, Е.В. Свиденко

Оренбургский государственный университет (ОГУ), г. Оренбург, Россия

Статья поступила в редакцию 05.04.2022 г., доработана 17.08.2022 г., подписана в печать 25.08.2022 г.

Аннотация: Проведенные исследования по модифицирующему воздействию на поверхность твердого сплава, поверхностному легированию и химико-термической обработке металла, термодиффузионному насыщению и вакуумному ионно-плазменному напылению показали изменение шероховатости его поверхности и эксплуатационных свойств. Для оценки поведения различных групп твердых сплавов в процессе нагрева в различных средах использовали величину шероховатости. Образцами служили штабики размером $5 \times 5 \times 35$ мм и четырехгранные пластины $15,8 \times 15,8$ мм твердых сплавов ВК8 и Т14К8. Измерение параметров шероховатости поверхности осуществляли на профилометре, реализующем контактный (щуповой) метод. Полученные значения шероховатости были проанализированы в системе Microsoft Excel в расчете на интегральный процент и построены гистограммы. Исследование влияния среды нагрева на шероховатость поверхности проводили как на штабиках, так и на пластинах (с отверстиями и без них), используя расплав «насыщающий элемент – буферное вещество» (50–100 % BaCl_2). В качестве насыщающего элемента (25 %) применяли желтую кровяную соль $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ и буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Непосредственно на изделиях (после оценки влияния среды нагрева на шероховатость) определяли микротвердость и износ при резании. Выявлено, что нагрев твердых сплавов ВК8 и Т14К8 в различных средах увеличивает шероховатость и уменьшает износ при резании до 2 раз. Структуру исходных материалов до и после нагрева в различных расплавах изучали на растровом электронном микроскопе JSM-6000 («Jeol Ltd.», Япония) при увеличении 1000–3000 крат. Пластины в исходном состоянии и после нагрева в различных расплавах подвергали стойкостным испытаниям на токарно-винторезном станке модели 1А616 путем торцевого точения осевой заготовки из стали марки ОС (близкой по структуре и свойствам к Ст45) размером 210×1650 мм из непрерывно-литого металла (ГОСТ 4728–2010). Результаты рентгеноструктурного анализа твердого сплава ВК8 после нагрева в различных средах не выявили изменение фазового состава. Наряду с этим наблюдалось незначительное изменение параметров тонкой структуры карбидной фазы сплава: произошло небольшое увеличение микронапряжений с одновременным уменьшением блоков мозаики.

Ключевые слова: твердосплавные штабики и четырехгранные пластины марок ВК8 и Т14К8, износ при резании, микроструктура, размер частиц.

Богодухов С.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии материалов, ОГУ (460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13). E-mail: ogu@mailgate.ru.

Козик Е.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры начертательной геометрии, инженерной и компьютерной графики, ОГУ. E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Свиденко Е.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов, ОГУ. E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.ru.

Для цитирования: Богодухов С.И., Козик Е.С., Свиденко Е.В. Влияние нагрева в различных средах твердых сплавов групп ВК и ТК на качество поверхности. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 6. С. 71–80.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-71-80.

Effect of heating VK and TK group hard alloys in various media on surface quality

S.I. Bogodukhov, E.S. Kozik, E.V. Svidenko

Orenburg State University (OSU), Orenburg, Russia

Received 05.04.2022, revised 17.08.2022, accepted for publication 25.08.2022

Abstract: The studies carried out to explore the modifying effect on the surface of a hard alloy, surface alloying and thermochemical treatment of metal, thermal diffusion saturation, vacuum ion-plasma deposition demonstrated changes in surface roughness and performance. This paper used roughness to evaluate the behavior of various hard alloy groups when heated in various media. The samples were $5 \times 5 \times 35$ mm bars and 15.8×15.8 mm tetrahedral plates made of VK8 and T14K8 hard alloys. Surface roughness parameters were measured on the profilometer implementing the contact (probe) method. Roughness values obtained were analyzed in the Microsoft Excel system

based on an integral percentage and histograms were constructed. The effect of the heating medium on the surface roughness was studied both on bars and plates (with and without holes) using the saturating element/buffer substance (50–100 % BaCl_2) melt. $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ potassium ferrocyanide and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ borax were used as a saturating element (25 %). Microhardness and cutting wear were determined directly on the products (after determining the heating media effect on roughness). The heating of VK8 and T14K8 hard alloys in various media increases roughness and reduces cutting wear up to 2 times. The structure of initial materials before and after heating in various melts was studied using the JCM-6000 scanning electron microscope (Jeol Ltd., Japan) at a magnification of 1000–3000 $\times$. Plates in their initial state and after heating in various melts were subjected to resistance tests on the 1A616 screw-cutting lathe by face turning of an axle billet made of OS steel (similar in structure and properties to St45) 210 $\times$ 1650 mm in size of continuously cast metal (GOST 4728-2010). X-ray diffraction analysis of the VK8 hard alloy after heating in various media demonstrated the absence of changes in the phase composition. Along with this, there was a slight change in the carbide phase fine structure parameters of the alloy, namely a slight increase in micro-stresses with a simultaneous decrease in mosaic blocks.

Keywords: VK8 and T14K8 hard-alloy bars and tetrahedral plates, cutting wear, microstructure, particle size.

Bogodukhov S.I. — Dr. Sci. (Eng.), prof., Department of materials science and technology materials, Orenburg State University (OSU) (460018, Russia, Orenburg, Pobeda ave., 13).
E-mail: ogu@mailgate.ru.

Kozik E.S. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of descriptive geometry, engineering and computer graphics, OSU.
E-mail: ele57670823@yandex.ru.

Shvidenko E.V. — Cand. Sci. (Eng.), lecturer, Department of materials science and technology materials, OSU.
E-mail: tzvetkova.katia2016@yandex.

For citation: Bogodukhov S.I., Kozik E.S., Shvidenko E.V. Effect of heating VK and TK group hard alloys in various media on surface quality. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 71–80 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-71-80.

Введение

В металлообрабатывающей промышленности широко используются твердые сплавы (ТС) для оснащения режущего инструмента. Применяемые методы повышения эксплуатационных свойств ТС в ряде случаев не обеспечивают требуемых параметров качества состояния режущей кромки и шероховатости поверхности инструмента [1]. Анализ литературных данных [2–6] показал, что разработано много перспективных путей улучшения физико-механических свойств ТС.

Качество изделий из твердых сплавов во многом определяется технологией получения компонентов и различными стадиями изготовления, в том числе и на финишных операциях. Так, основными дефектами после спекания изделий из ТС являются пористость, наличие свободного углерода, растягивающие остаточные напряжения в приповерхностном слое и грубая шероховатость поверхности [7, 8]. Шероховатость — совокупность неровностей, образующих микрорельеф поверхности детали, возникает главным образом вследствие пластической деформации поверхностного слоя заготовки при ее обработке из-за неровностей режущих кромок инструмента, трения, вырывания частиц материала с поверхности заготовки, вибрации заготовки и инструмента и т.п. [9, 10].

Вместе с тем многие методы финишной обра-

ботки также оказывают силовое и температурное воздействия на состояние режущей части инструмента: микронеровности, микротрещины, сколы режущей кромки инструмента. Это, в свою очередь, отрицательно влияет на эксплуатационные свойства твердосплавных изделий и приводит к затуплению режущего инструмента и увеличению шероховатости обработанной поверхности.

Проведенные исследования по модифицирующему воздействию на поверхность твердого сплава, поверхностному легированию и химико-термической обработке (ХТО) металла, термодиффузионному насыщению (ТДН) и вакуумному ионно-плазменному напылению выявили их влияние на изменение шероховатости поверхности и эксплуатационные свойства детали [11–26].

Для оценки поведения твердых сплавов по одному представителю групп ВК и ТК в процессе термодиффузии была использована величина шероховатости.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния легирующих компонентов расплава на физико-механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов группы ВК (WC-Co , однокарбидные вольфрамокобальтовые) — ВК8, и группы ТК (WC-TiC-Co , двухкарбидные титановольфрамокобальтовые) — Т14К8.

Таблица 1. Состав и основные характеристики исследуемых твердых сплавов

Table 1. Composition and main properties of hard alloys studied

Группа сплавов	Марка	Хим. состав, %			Предел прочности $\sigma_{изг}$ Н/мм ²	Плотность, г/см ³	Твердость, HRA
		WC	TiC	Co			
WC–Co	BK6	94	—	6	1519	14,6–15,0	88,5
	BK8	92	—	8	1666	14,4–14,8	88,0
	BK16	92	—	8	1862	13,9–14,8	86,0
WC–TiC–Co	T15K6	79	15	6	1176	11,1–11,6	90,0
	T14K8	78	14	8	1274	11,2–11,6	89,5

Методика исследований

Образцами в экспериментах служили штабики размером 5×5×35 мм (рис. 1) и четырехгранные пластины 15,8×15,8 мм из твердых сплавов BK8 и T14K8.

Марки, состав и характеристики применяемых ТС в соответствии с ГОСТ 3882-74 приведены в табл. 1.

Измерение параметров шероховатости поверхности проводили на профилометре¹, реализующем контактный (щуповой) метод. Радиус ошупывающей иглы составлял от 2 до 12 мкм.

Блок-схема щуповых приборов показана на рис. 2. В процессе измерения поверхность образца 1 с участием дополнительной опоры 2 ошупывается алмазной иглой 3, закрепленной на рычаге 4, колебания которого при помощи индуктивного или механотронного преобразователя превращаются в электрические. Необходимое для измерения перемещение сообщается протяжным механизмом. В измерительной схеме эти сигналы усиливаются, интегрируются по перемещению и передаются либо на индикатор (профилометр), градуированный в значениях R_a , либо (без интегрирования) на записывающее устройство (профилограф). Измерение шероховатости штабиков проводили на трех участках каждой из граней согласно рис. 3.

Отметим, что оценка шероховатости поверхности бесконтактными методами сравнения субъективна и может вызвать разногласия.

¹ Профилометр был специально изготовлен для данного эксперимента на кафедре материаловедения и технологии материалов Оренбургского государственного университета.

Для выявления влияния легирующих компонентов расплава на шероховатость поверхности эксперименты проводили как на штабиках, так и на пластинах (с отверстиями и без них), используя



Рис. 1. Внешний вид образцов

Fig. 1. Appearance of samples

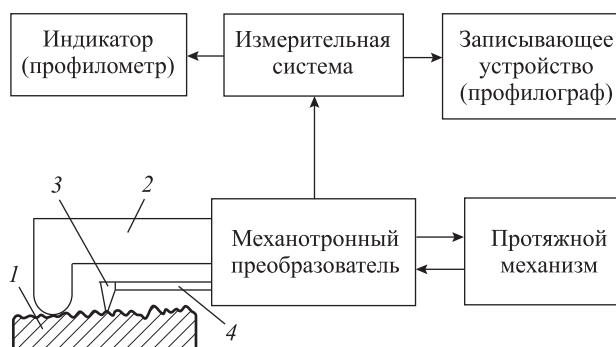


Рис. 2. Схема измерения параметров шероховатости методом ошупывания

1 – поверхность образца, 2 – дополнительная опора, 3 – алмазная игла, 4 – рычаг

Fig. 2. Diagram of roughness measurement by contact sensing

1 – sample surface, 2 – additional support, 3 – diamond needle, 4 – lever

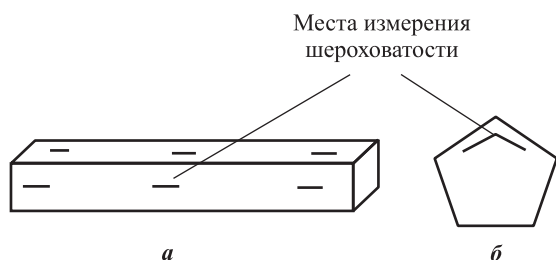


Рис. 3. Схема мест измерения шероховатости на штабике (а) и пластине (б)

Fig. 3. Diagram of roughness measurement points on the bar (a) and plate (b)

расплав состава: легирующий компонент — буферное вещество (50—100 % BaCl_2). В качестве насыщающего элемента (25 %) применяли желтую кровяную соль (ЖКС) $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ и буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. В металлическую сетку загружали по 5 штабиков и пластин (отдельно каждой марки — ВК8, Т14К8) и помещали в расплав при температуре от 930 °С до 1150 °С с выдержкой в нем в течение 1 ч, затем образцы вынимали и охлаждали на воздухе. Режимы обработки и составы расплавов представлены в табл. 2.

Техническими условиями ТУ 48-19-124-91 «Твердые сплавы» регламентированы следующие свойства ТС: плотность, средний предел прочности при изгибе, твердость HRA и износ при резании. Из всех перечисленных характеристик непосредственно на изделиях определяли микротвердость и износ при резании.

Структуру исходных материалов до и после нагрева в различных расплавах изучали на растровом электронном микроскопе JCM-6000 («Jeol Ltd.», Япония) при увеличении $1000\times$ — $3000\times$.

Таблица 2. Режимы обработки и составы расплавов

Table 2. Processing modes and compositions of melts

№ опыта	Нагрев в расплаве при t , °С	Состав расплава	
		Буферное вещество, %	Насыщающий элемент, %
1	930–950	100 BaCl_2	—
2	1130–1150	100 BaCl_2	—
3	1130–1150	50 BaCl_2	50 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
4	1130–1150	50 BaCl_2	25 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 25 $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$

Пластины в исходном состоянии и после нагрева в различных расплавах подвергали стойкостным испытаниям на токарно-винторезном станке модели 1А616 путем торцевого точения осевой заготовки из стали марки ОС (близкой по структуре и свойствам к Ст45) размером 210×1650 мм из непрерывно-литого металла (ГОСТ 4728-2010).

Точение осуществляли от центра к периферии без применения смазочной охлаждающей жидкости. Резец с неперетачиваемой пластиной устанавливали на линии центров станка, его вылет из резцедержателя выбрали равным 40 мм. Геометрические параметры резца следующие: передний угол — 15°, задний — 12°, радиус при вершине — 0,5 мм. Режимы резания: глубина резания — 1 мм, подача — 0,1 мм, частота вращения шпинделя станка — 400 мин^{-1} , скорость резания — 25÷200 м/мин. Резание осуществляли методом поперечного точения твердосплавных пластин в 1 проход, после чего на пластинах измеряли величину износа по передней и задней поверхностям.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения шероховатости для исходных штабиков из сплава ВК8 приведены в табл. 3. Полученные данные были проанализированы в системе Microsoft Excel в расчете на интегральный процент и по результатам (табл. 4) построены гистограммы, причем распределение значений шероховатости рассмотрено как общее (рис. 4, а), так и ранжированное (рис. 4, б) по частоте повторений значений в выделенных диапазонах R_a . Из приведенных данных видно, что наибольшее число совпадений (10) приходится на диапазоны от 0,16 до 0,32 мкм — 23 значения из 32, что составляет 64 %.

Полученные значения R_a разделили по диапазонам шероховатости (в соответствии с диапазонами классов и разрядов) и затем рассчитали среднее значение и сумму значений в каждом интервале (табл. 5).

Полученные значения шероховатости в той же системе Microsoft Excel были проанализированы, в том числе по экспоненциальному сглаживанию. Результаты расчетов приведены в табл. 6 и на рис. 5 и 6.

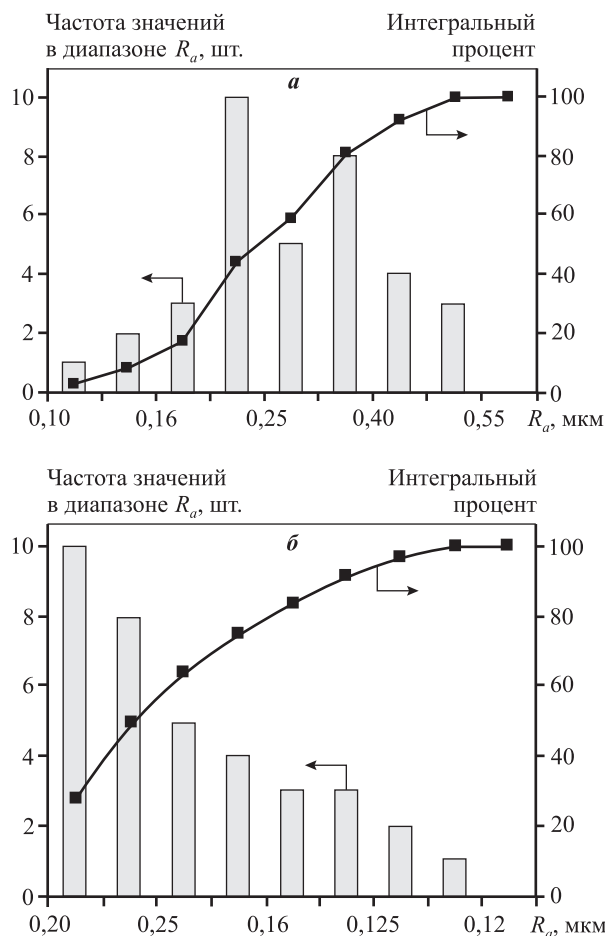
Для сплава Т14К8 шероховатость исходных образцов находится в пределах от 0,8 до 2,5 мкм и

Таблица 3. Значения шероховатости (R_a , мкм) для исходных штабиков из сплава ВК8Table 3. Roughness values (R_a , μm) for initial bars made of VK8 alloy

№ штабика	Грань	№ точки			Среднее по грани	Среднее общее
		1	2	3		
1	1	0,18	0,15	0,31	0,21	0,22
	2	0,21	0,16	0,25	0,21	
	3	0,20	0,30	0,18	0,23	
	4	0,18	0,23	0,25	0,22	
2	1	0,10	0,18	0,20	0,16	0,27
	2	0,20	0,20	0,29	0,23	
	3	0,37	0,4	0,25	0,34	
	4	0,46	0,31	0,30	0,35	
3	1	0,18	0,12	0,11	0,14	0,27
	2	0,19	0,34	0,31	0,28	
	3	0,13	0,32	0,34	0,26	
	4	0,41	0,39	0,28	0,36	
Среднее						0,25

Таблица 4. Распределение значений шероховатости (общее и ранжированное) и интегральный процент по правой границе диапазона R_a Table 4. Roughness distribution (general and ranked) and integral percentage along the right border of R_a range

R_a , мкм	Частота повторений значений в диапазоне R_a , шт.	Интегральный процент
0,10	1	2,78
0,125	2	8,33
0,16	3	16,67
0,20	10	44,44
0,25	5	58,33
0,32	8	80,56
0,40	4	91,67
0,50	3	100,00
0,20	10	27,78
0,32	8	50,00
0,25	5	63,89
0,40	4	75,00
0,16	3	83,33
0,50	3	91,67
0,125	2	97,22
0,10	1	100,00

Рис. 4. Гистограмма распределения значений шероховатости и интегральный процент по правой границе диапазона R_a
а — общая; б — парето — отсортированная (ранжированная)Fig. 4. Roughness distribution histogram and integral percentage along the right border of R_a range
а — general; б — Pareto — sorted (ranked)

распределяется следующим образом: 5 значений в диапазоне 0,8÷1,0; 2 — 1,0÷1,25; 7 — 1,25÷1,6; 6 — 1,6÷2,0; 4 — 2,0÷2,5.

Из приведенных данных видно, что шероховатость штабиков из твердых сплавов ВК8 находится в диапазоне от 10-го до 8-го классов, а штабиков из сплава Т14К8 — от 7-го до 6-го классов.

Дальнейшие исследования по выявлению влияния состава среды нагрева на шероховатость поверхности проводили как на штабиках, так и на пластинах (с отверстиями и без них). Значения шероховатости поверхности исследованных образцов из твердых сплавов ВК8 и Т14К8 приведены в табл. 8.

Таблица 5. Исходные значения шероховатости поверхности (R_a , мкм) штабиков из сплава ВК8Table 5. Initial surface roughness values (R_a , μm) of bars made of VK8 alloy

№ интервала	Диапазон шероховатости	Число значений	Среднее значение	Сумма значений
1	0,1–0,125	3	0,11	0,33
2	0,125–0,160	3	0,15	0,44
3	0,16–0,20	10	0,17	1,69
4	0,20–0,25	5	0,24	1,19
5	0,25–0,32	8	0,26	2,11
6	0,32–0,40	5	0,37	1,84
7	0,40–0,50	2	0,44	0,87
Всего (среднее)		36	0,25	

Таблица 6. Значения шероховатости (R_a , мкм) штабиков из сплава ВК8 – истинной и по экспоненциальному сглаживаниюTable 6. Roughness values (R_a , μm) – true and by exponential smoothing – of bars made of VK8 alloy

Истинное	Экспоненциальное	Истинное	Экспоненциальное	Истинное	Экспоненциальное
0,18	0,18	0,10	0,114751104	0,18	0,192230461
0,15	0,153	0,18	0,17347511	0,12	0,127223046
0,31	0,2945	0,20	0,197347511	0,11	0,111722305
0,21	0,21843	0,20	0,199734751	0,19	0,18217223
0,16	0,165842	0,20	0,199973475	0,34	0,324217223
0,25	0,2415846	0,29	0,280997348	0,31	0,311421722
0,20	0,20415843	0,37	0,361099735	0,13	0,148142172
0,30	0,29041584	0,40	0,396109973	0,32	0,302814217
0,18	0,191041584	0,25	0,264610997	0,34	0,336281422
0,18	0,181104158	0,46	0,4404611	0,41	0,402628142
0,23	0,225110416	0,31	0,32304611	0,39	0,391262814
0,25	0,247511042	0,30	0,302304611	0,28	0,2954376

Таблица 7. Значения шероховатости (R_a , мкм) для исходных штабиков из сплава Т14К8Table 7. Roughness values (R_a , μm) for initial bars made of T14K8 alloy

№ штабика	Грань	№ точки			Среднее по грани	Среднее общее
		1	2	3		
1	1	0,92	1,90	2,50	1,77	1,48
	2	1,30	0,82	1,30	1,14	
	3	1,50	1,70	2,30	1,83	
	4	1,00	1,40	1,10	1,167	
2	1	0,88	0,80	1,60	1,09	1,61
	2	2,50	1,80	2,40	2,23	
	3	1,40	1,20	1,40	1,33	
	4	2,00	1,70	1,70	1,80	
Среднее						1,54

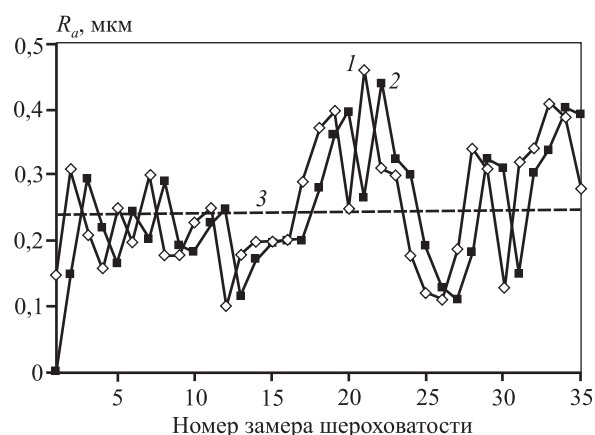


Рис. 5. Графики значений шероховатости штабиков из твердого сплава ВК8

1 – истинные, 2 – экспоненциальные, 3 – среднее

Fig. 5. Roughness charts for bars made of VK8 hard alloy

1 – true, 2 – exponential, 3 – average

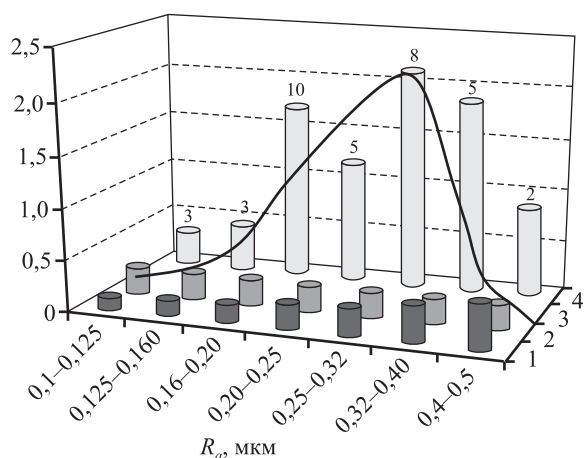


Рис. 6. Гистограмма значений шероховатости из твердого сплава ВК8

1-й ряд — среднее значение в данном диапазоне; 2-й ряд — общее среднее значение; 3-й ряд (кривая линия) — распределение значений по шероховатости; 4-й ряд — количество значений R_a в данном диапазоне (цифры над столбиками) и их сумма

Fig. 6. Roughness histogram for bars made of VK8 hard alloy

Row 1 — average value in this range; Row 2 — overall average value; Row 3 (curved line) — distribution of roughness values; Row 4 — number of R_a values in this range (the numbers above the columns) and their sum

Полученные данные показали, что шероховатость поверхности у твердых сплавов ВК8 и Т14К8 увеличилась на 20–30 % и 10–20 % соответственно в зависимости от условий обработки.

Микроструктуры исследуемых ТС после различных видов нагрева представлены на рис. 7.

С использованием рентгеноструктурного анализа образцов твердых сплавов ВК8 и Т14К8 после нагрева в различных средах сопоставляли теоретические дифракционные углы, полученные на дифрактограмме, и определяли соответствующие индексы Миллера (hkl). Для сплава ВК8 получено фактическое расположение линий (фазовый анализ). Из данных табл. 9 видно, что после его нагрева все линии (hkl) смещаются в сторону больших углов. Анализ дифрактограмм образца ВК8 после нагрева в средах различного состава показал отсутствие изменения его фазового состава. Наряду с этим наблюдалось незначительное изменение параметров тонкой структуры карбидной фазы сплава: произошло небольшое увеличение микронапряжений с одновременным уменьшением блоков мозаики (табл. 10).

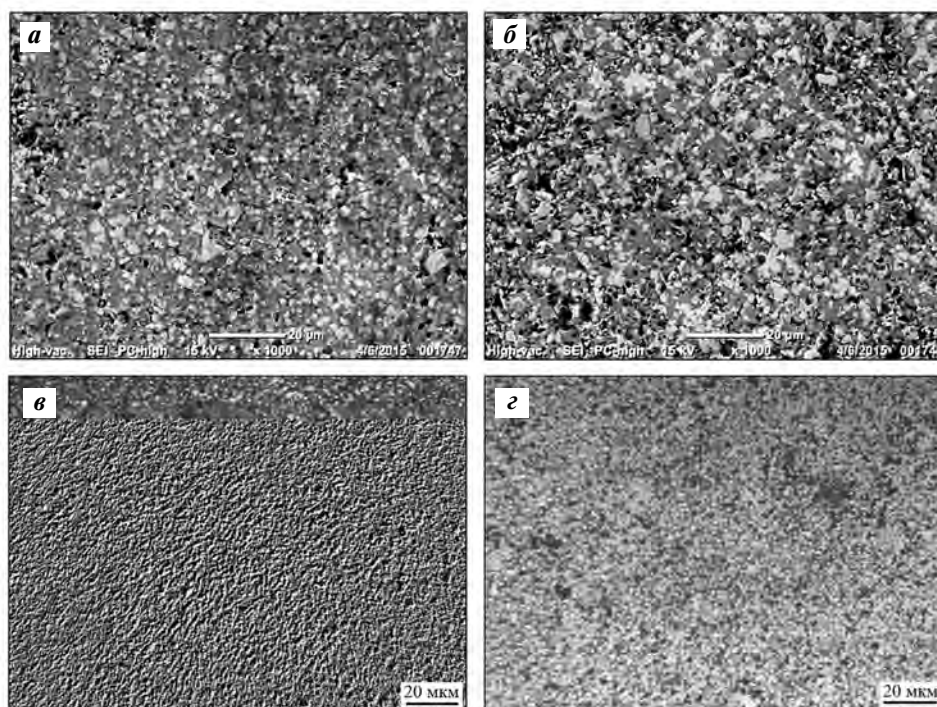


Рис. 7. Микроструктура ($\times 1000$) твердых сплавов Т14К8 (а, б) и ВК8 (в, г)

а — сплав Т14К8 в исходном состоянии, б — после нагрева, в — сплав ВК8 в исходном состоянии, г — после нагрева
Режим обработки $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $t = 1150^\circ\text{C}$

Fig. 7. Microstructure ($\times 1000$) of T14K8 (a, б) and VK8 (в, г) hard alloys

а — T14K8 alloy in its initial state, б — after heating, в — VK8 alloy in its initial state, г — after heating
 $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ processing mode, $t = 1150^\circ\text{C}$

Таблица 8. Значения шероховатости (R_a , мкм) поверхности образцов из сплавов ВК8 и Т14К8 при различных режимах обработкиTable 8. Roughness values (R_a , μm) for VK8 and T14K8 sample surfaces at different processing modes

Материал и вид образца	Вид обработки	Грань	№ точки			Среднее		Количество совпадений*
			1	2	3	по грани	общее	
ВК8 Штабик	Исходный	1	0,18	0,12	0,11	0,14	0,27	2
		2	0,19	0,34	0,31	0,28		
		3	0,13	0,32	0,34	0,26		
		4	0,41	0,39	0,28	0,36		
	BaCl ₂	1	0,72	0,56	0,36	0,55	0,44	3
		2	0,54	0,42	0,55	0,50		
		3	0,42	0,38	0,33	0,38		
		4	0,45	0,42	0,37	0,32		
	BaCl ₂ + бура	1	0,50	0,31	0,26	0,36	0,31	2
		2	0,41	0,28	0,32	0,28		
		3	0,56	0,34	0,28	0,36		
		4	0,40	0,45	0,32	0,26		
ВК8 Пластина	Исходный		0,46	0,48			0,5	
	BaCl ₂	$t = 330 \div 350 \text{ }^\circ\text{C}$			0,4	0,43	0,42	
		$t = 550 \div 570 \text{ }^\circ\text{C}$			0,46	0,51	0,48	
Т14К8 Штабик	Исходный	1	0,38	0,31	0,33	0,34	0,35	4
		2	0,36	0,34	0,37	0,36		
		3	0,34	0,37	0,36	0,36		
		4	0,36	0,34	0,35	0,35		
	BaCl ₂	1	0,39	0,39	0,41	0,39	0,39	5
		2	0,44	0,40	0,38	0,41		
		3	0,42	0,38	0,36	0,39		
		4	0,38	0,37	0,40	0,38		
	BaCl ₂ + бура + ЖКС	1	0,45	0,44	0,43	0,44	0,48	3
		2	0,48	0,44	0,48	0,47		
		3	0,51	0,61	0,51	0,54		
		4	0,48	0,48	0,50	0,49		
Т14К8 Пластина	BaCl ₂ + бура	1	0,41	0,40	—	0,41	0,42	4
		2	0,42	0,42	—	0,42		

* Количество совпадений истинных значений шероховатости со средним.

Таблица 9. Интенсивность линий рентгеновского спектра для твердого сплава ВК8

Table 9. Intensity of X-ray spectrum lines for VK8 hard alloy

Линии hkl	Фаза	Исходное состояние	2 θ , град, после нагрева по режиму	
			BaCl ₂ , $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$	BaCl ₂ + B ₄ C + K ₄ (Fe(CN) ₆), $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$
(100)	WC	46,34	46,74	46,85
(101)	W ₂ C	53,15	53,95	54,05
(100)	Co	55,55	55,86	55,98
(101)	Co	62,06	62,75	62,88
(110)	W ₂ C	75,80	76,04	76,22
(110)	WC	96,24	96,71	96,88
(200)	W ₂ C	97,25	97,69	97,86
(111)	WC	100,10	100,48	100,68
(110)	Co	104,55	104,62	104,68

Таблица 10. Параметры тонкой структуры фазы WC сплава VK8 после нагрева в средах различного состава

Table 10. WC phase fine structure parameters of VK8 alloy after heating in media of various compositions

Режим нагрева	Индекс кристаллографического направления	
	(001)	(001), (002)
	Блоки мозаики $L, \text{\AA}$	Микронапряжения $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Исходный твердый сплав	280	1,59
$\text{BaCl}_2, t = 1150^\circ\text{C}$	245	1,68
$\text{BaCl}_2 + \text{B}_4\text{C} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6), t = 1150^\circ\text{C}$	210	1,85

Таблица 11. Износ при резании

Table 11. Cutting wear

Сплав	Режим нагрева		Износ при резании, мм		Микротвердость $HV_{0,1}$, Н/мм ²
	Расплав	$t, ^\circ\text{C}$	По передней поверхности	По задней поверхности	
BK8	Исходный		0,30	0,20	15500
T14K8	Исходный		0,22	0,14	16500
BK8	BaCl_2	1150	0,14	0,10	16500
BK8	$\text{BaCl}_2 + \text{B}_4\text{C}$	1150	0,14	0,14	17500
BK8	$\text{BaCl}_2 + \text{B}_4\text{C} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	1150	0,14	0,14	17000
T14K8	BaCl_2	1150	0,12	0,10	17500
T14K8	$\text{BaCl}_2 + \text{B}_4\text{C}$	1150	0,12	0,08	18000
T14K8	$\text{BaCl}_2 + \text{B}_4\text{C} + \text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$	1150	0,10	0,10	18200

Исследования по выявлению влияния среды нагрева на износ при резании проводили на пластинах из твердых сплавов BK8 и T14K8. Результаты приведены в табл. 11.

Таким образом, нагрев в различных средах твердых сплавов BK8 и T14K8 увеличивает шероховатость и уменьшает износ при резании до 2 раз.

Заключение

В ходе исследования определено влияние среды нагрева на шероховатость поверхности различных твердых сплавов.

Шероховатость штабиков из твердых сплавов BK8 и T14K8 после нагрева в различных условиях находится в диапазоне от 10-го до 8-го и от 7-го до 6-го классов соответственно. Полученные результаты показали, что шероховатость поверхности у твердого сплава BK8 увеличилась на 20—30 % в зависимости от режима обработки, а для изделий из твердого сплава T14K8 — от 10 до 20 %.

Повышение шероховатости твердых сплавов групп BK и TK увеличивает долговечность изделий,

так как сокращается величина износа во время приработки и в последующем процессе резания.

Анализ дифрактограмм после нагрева твердого сплава BK8 в средах различного состава показал отсутствие изменения фазового состава. Но наряду с этим наблюдалось незначительное изменение параметров тонкой структуры карбидной фазы этого сплава: произошло небольшое увеличение микронапряжений с одновременным уменьшением блоков мозаики.

Таким образом, выявлено, что нагрев твердых сплавов BK8 и T14K8 в различных средах увеличивает шероховатость и до 2 раз снижает износ при резании.

Литература/References

1. *Мухин И.М.* Твердые сплавы в мелкосерийном производстве. Киев: Наук. думка, 1981.
Mukhin I.M. Hard alloys in small-scale production. Kiev: Naukova Dumka, 1981 (In Russ.).
2. *Креймер Г.С.* Долговечность твердых сплавов. М.: Металлургия, 1971.

- Kreimer G.S.* Durability of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
3. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана (получение, свойства и применение). М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinsky Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide (obtaining, properties and application). Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
 4. *Лошак М.Г., Александрова Л.И.* Упрочнение твердых сплавов. Киев: Наук. думка, 1975.
Loshak M.G., Alexandrova L.I. Hardening of hard alloys. Kiev: Naukova Dumka, 1975 (In Russ.).
 5. *Дроздов Ю.Н., Павлов В.Г., Пучков В.Н.* Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник. М.: Машиностроение, 1986.
Drozhdov Yu.N., Pavlov V.G., Puchkov V.N. Friction and wear under extreme conditions: Directory. Moscow: Mashinostroyeniye, 1986 (In Russ.).
 6. *Zhang Li., Wang Yuan-Jie., Yu Xian-Wang., Chen Shu., Xiong Xiang-Jin.* Crack propagation characteristic and toughness of functionally graded WC—CO cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol.26. No. 4. P. 295—300.
 7. *Colovcan V.T.* Some analytical consequences of experiment data on properties of WC—Co hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. No. 4. P. 301—305.
 8. *Guo Zhixing., Xiong Ji., Yang Mei., Jiang Cijin.* WC—TiC—Ni cemented carbide with enhanced properties. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 465. No. 1-2. P. 157—162.
 9. *Креймер Г.С.* Прочность твердых сплавов. М.: Металлургия, 1971.
Kreimer G.S. Strength of hard alloys. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
 10. *Панов В.С., Чувилин А.М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: Изд-во МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chuvilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and their products. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
 11. *Bock H., Hoffman H., Blumenauer H.* Mechanische Eigenschaften von Wolframkarbid-Kobalt legierungen. *Technik.* 1976. Bd. 31. No. 1. S. 47—51.
 12. *Gurland J.* The Fracture strength of sintered WC—Co alloys in relation to composition and particle spacing. *Trans. Met. Soc. AIME.* 1963. Vol. 227. No. 1. P. 28—43.
 13. *Suzuki H., Hayashi K.* Strength of WC—Co cemented carbides in relation to their fracture sources. *Planseeber. Pulvermet.* 1975. Vol. 23. No. 1. P. 24—36.
 14. *Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A.* Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
 15. *Бондаренко В.А.* Обеспечение качества и улучшение характеристик режущих инструментов. М.: Машиностроение, 2000.
Bondarenko V.A. Quality assurance and improvement of characteristics of cutting tools. Moscow: Mashinostroyeniye, 2000 (In Russ.).
 16. *Либенсон Г.А.* Процессы порошковой металлургии. М.: Изд-во МИСиС, 2001. Т. 1.
Libenson G.A. Powder metallurgy processes. Moscow: MISIS, 2001. Vol. 1 (In Russ.).
 17. *Kim C.S., Massa T.P., Rohrer G.S.* Modeling the relationship between microstructural features and the strength of WC—Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24 (1). P. 89—100.
 18. *Yamamoto T., Ikuhara Y., Watanabe T., Shirase F.* High resolution microscopy study in Cr₃C₂-doped WC—Co. *J. Mater. Sci.* 2001. No. 36. P. 3885—3890.
 19. *Jaensson B.O.* Die Untersuchung von Verformungsercheinungen in Hochfeste WC—Co Legierungen mit Hilfe eines neuen Localisierungsverfahrens für die Abdruckelektronenmikroskopie. *Pract. Metallograf.* 1972. Bd. 9. No. 11. S. 624—641.
 20. *Третьяков В.И.* Металлокерамические твердые сплавы. М.: Металлургиздат, 1962.
Tretyakov V.I. Nitriding of refractory metals. Moscow: Metallurgizdat, 1962 (In Russ.).
 21. *Wang J.B., Lian Y.Y., Feng F., Chen Z., Tan Y., Yang S., Liu X., Qiang J.B., Liu T.Z., Wei M.Y., Wang Y.M.* Microstructure of the tungsten and reduced activation ferritic-martensitic steel joint brazed with an Fe-based amorphous alloy. *Fusion Eng. Design.* 2019. Vol. 138. P. 164—169.
 22. *Panov V.S.* The role of binding phase in hard alloys (Analytical review). *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2021. Vol. 12. No. 1. P. 30—33.
 23. *Lantsev E.A., Malekhonova N.V., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Andreev P.V., Smetanina K.E., Murashov A.A., Blagoveshchenskiy Y., Isaeva N.V.* Spark plasmasintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 857. P. 157—159.
 24. *Oskolkova T.N., Glezer A.M.* Surface hardening of hard tungsten-carbide alloys: a review. *Steel Trans.* 2017. Vol. 47. No. 12. P. 788—796.
 25. *Jonsson H.* Studies of the binder phase in WC—Co cemented carbides heat-treated at 950 °C. *Planseeber. Pulvermet.* 2019. Vol. 1. P. 37—55.