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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 29, № 5, 2023

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

IZVESTIYA
NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 29, No. 5, 2023

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 Issues per year

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 29, № 5
2023

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год http://cvmet.misis.ru

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНИТИ

Учредитель

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
http://www.misis.ru

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов
д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев – д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев – д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева – д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников – д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков – д.х.н., проф., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов – к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров – д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова – д.т.н., проф., ИРНИТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин – д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов – к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков – д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев – д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков – д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург
Б.Б. Страумал – д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева – д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина – д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine – Prof., Dr., Tohoku University, Japan
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор – А.А. Кудинова
Выпускающий редактор – О.В. Соснина
Дизайн и верстка – Е.А. Легкая

Подписано в печать 16.10.2023. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 9,75
Заказ 17948. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

© НИТУ МИСИС, Москва, 2023
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2023

Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

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

IZVESTIYA NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 29, No. 5
2023

Scientific and Technical Journal | Founded in 1958 | 6 Issues per year | http://cvmet.misis.ru

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications 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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder

National University of Science and Technology "MISIS"
Address: 4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
http://www.misis.ru

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov
Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russia

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina
Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Richkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
R.Kh. Zalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, 4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
Phone: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Leading Editor – A.A. Kudinova
Executive Editor – O.V. Sosnina
Layout Designer – E.A. Legkaya

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)
Re-registration PI No. ФС77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Signed print 16.10.2023. Format 60×90 1/8.
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 9.75
Order 17948. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

© NUST MISIS, Moscow, 2023
© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2023

Articles are available under Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Обогащение руд цветных металлов

5 **Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю.**

Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой отталькованной медно-никелевой руды

Металлургия цветных металлов

15 **Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Жижаев А.М., Томашевич Е.В.**

Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях

Металлургия редких и благородных металлов

25 **Тарганов И.Е., Солодовников М.А., Трошкина И.Д.**

Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов

Литейное производство

34 **Колтыгин А.В., Павлов А.В., Баженов В.Е., Гнатюк О.Д., Баранов И.И., Белов В.Д.**

Структура и свойства литейного магниевого сплава GEWZ522K системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr

47 **Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П.**

Влияние различных титансодержащих добавок на эффективность модифицирования эвтектического сплава системы алюминий–кремний

Металловедение и термическая обработка

57 **Ашмарин А.А., Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Лозован А.А., Wu R., Александрова С.С., Селиванов А.А., Быкадоров А.Н., Прокопенко Д.А.**

Исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства сплавов Al–Cu–Li

69 **Шлярова Ю.А., Шляров В.В., Загуляев Д.В., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е.**

Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхности силумина заэвтектического состава

Mineral Processing of Non-Ferrous Metals

5 **Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Lusinyan O.G., Golberg G.Yu.**

Utilizing Russian polymer anion active depressants in the flotation of out-of-balance talcose copper nickel ore

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

15 **Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Zhizhaev A.M., Tomashevich Ye.V.**

Production of nickel and cobalt metal powders under autoclave conditions

Metallurgy of Rare and Precious Metals

25 **Targanov I.E., Solodovnikov M.A., Troshkina I.D.**

Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys

Foundry

34 **Koltygin A.V., Pavlov A.V., Bazhenov V.E., Gnatyuk O.D., Baranov I.I., Belov V.D.**

Microstructure and properties of the GEWZ522K casting magnesium alloy based on the Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr system

47 **Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovskiy A.P.**

Effect of different titanium-containing additives on the modification efficiency of an aluminum–silicon eutectic alloy

Physical Metallurgy and Heat Treatment

57 **Ashmarin A.A., Gordeeva M.I., Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Wu R., Alexandrova S.S., Selivanov A.A., Bykadorov A.N., Prokopenko D.A.**

Investigation into the impact of phase composition on the thermal expansion and mechanical properties of Al–Cu–Li alloys

69 **Shliarova Yu.A., Shlyarov V.V., Zaguliaev D.V., Ivanov Yu.F., Gromov V.E.**

Electron-ion-plasma modification of the surface of silumin of hypereutectic composition

УДК 622.765
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-5-14

Научная статья
Research article

Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой отталькованной медно-никелевой руды

А.А. Лавриненко, И.Н. Кузнецова, О.Г. Лусинян, Г.Ю. Гольберг

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук
111020, Россия, г. Москва, Крюковский тупик, 4

✉ Анатолий Афанасьевич Лавриненко (lavrin_a@mail.ru)

Аннотация: Были выполнены экспериментальные исследования по флотации малосульфидной медно-никелевой руды, содержащей флотоактивные магниевые силикаты, в частности тальк, с применением в качестве депрессоров органических полимерных анионоактивных реагентов, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы. Исследовали следующие реагенты, содержащие карбоксильные группы: карбоксиметилированные целлюлоза и крахмал; полиакриловая кислота и ее производные; гумат натрия. Также изучали сополимеры окиси этилена с этилендиамином и глицерином, содержащие гидроксильные группы. Цель исследования – выявление новых эффективных отечественных депрессоров флотоактивных силикатов, селективно действующих при флотации малосульфидной медно-никелевой руды, по сравнению с действием зарубежного депрессора Depramin 347. Влияние реагентов-депрессоров на поверхностные свойства талька определяли по значениям силы отрыва пузырька воздуха и электрокинетического потенциала. Установлено, что для реагентов, содержащих карбоксильные группы, депрессирующая способность убывает в следующей последовательности: карбоксиметилцеллюлоза → карбоксиметилированный крахмал → полиакриловая кислота → гумат натрия. Это обусловлено уменьшением кислотных свойств реагентов, убыванием их адсорбционного сродства к тальку и снижением доли активных карбоксильных групп, принимающих участие в формировании электрокинетического потенциала. При этом выявлена тенденция к возрастанию депрессирующей способности образцов карбоксиметилцеллюлозы с увеличением степени замещения. В то же время реагенты, содержащие гидроксильные группы, практически не оказывают депрессирующего действия на тальк. Полученные данные обосновывают применение отечественных промышленных образцов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ 7Н, ПАЦ-Н), в частности в качестве депрессоров талька при флотации медно-никелевой руды, что позволяет снизить содержание в концентрате талька, являющегося вредной примесью.

Ключевые слова: флотация, медно-никелевая сульфидная руда, тальк, депрессоры, карбоксильные группы, гидроксильные группы, сила отрыва пузырька воздуха, электрокинетический потенциал, адсорбция.

Для цитирования: Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Лусинян О.Г., Гольберг Г.Ю. Применение отечественных полимерных анионоактивных депрессоров при флотации забалансовой отталькованной медно-никелевой руды. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):5–14. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-5-14

Utilizing Russian polymer anion active depressants in the flotation of out-of-balance talcose copper nickel ore

A.A. Lavrinenko, I.N. Kuznetsova, O.G. Lusinyan, G.Yu. Golberg

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. Academician N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences
4 Kryukovskiy Impasse, Moscow, 111020, Russia

✉ Anatoliy A. Lavrinenko (lavrin_a@mail.ru)

Abstract: Experimental studies were conducted on the flotation of low-sulfide copper-nickel ore containing flotation-active magnesium silicates, specifically talc, using organic polymeric anionic reagents containing carboxyl and hydroxyl groups as depressants. The following

© 2023 г. А.А. Лавриненко, И.Н. Кузнецова, О.Г. Лусинян, Г.Ю. Гольберг

reagents, which contain carboxyl groups, were examined: carboxymethyl cellulose and carboxymethylated starch; polyacrylic acid and its derivatives; sodium humate. Copolymers of ethylene oxide with ethylenediamine and glycerol containing hydroxyl groups were also investigated. The objective of this study was to identify new efficient domestic depressants for flotation-active silicates, selectively acting in the flotation of low-sulfide copper-nickel ore, in comparison with the performance of foreign Depramin 347 depressant. The impact of depressant reagents on the surface properties of talc was determined by the values of air bubble detachment force and electrokinetic potential. It was observed that for reagents containing carboxyl groups, the depressing effectiveness decreased in the following order: carboxymethyl cellulose → carboxymethylated starch → polyacrylic acid → sodium humate. This reduction was attributed to a decrease in the acidic properties of the reagents, a decline in their adsorption affinity for talc, and a decrease in the proportion of active carboxyl groups participating in the formation of the electrokinetic potential. Furthermore, a trend towards increased depressing ability was noted for carboxymethyl cellulose samples with an increasing degree of substitution. In contrast, reagents containing hydroxyl groups had virtually no depressing effect on talc. The data obtained support the use of domestic industrial samples of carboxymethyl cellulose, namely CMC 7N and PAC-N, as depressants for floating silicates, particularly talc, which is a detrimental impurity in the concentrate.

Keywords: flotation, copper-nickel sulfide ore, talc, depressants, carboxyl groups, hydroxyl groups, air bubble detachment force, electrokinetic potential, adsorption.

For citation: Lavrinenko A.A., Kuznetsova I.N., Lusinyan O.G., Golberg G.Yu. Utilizing Russian polymer anion active depressants in the flotation of out-of-balance talcose copper nickel ore. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):5–14.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-5-14

Введение

Сульфидные медно-никелевые руды являются источником получения не только меди и ~90 % никеля, но и металлов платиновой группы (МПГ), золота, серебра, кобальта, селена, теллура и других редких и рассеянных элементов, тесно связанных с сульфидами основных металлов и иногда с породой. В условиях истощения запасов легкообогатимых руд в промышленное использование вовлекается труднообогатимое сырье с невысоким содержанием ценных компонентов, переработка которого требует разработки новых реагентных режимов флотации.

Серьезной проблемой при переработке сульфидных и особенно малосульфидных медно-никелевых руд является наличие гидрофобных минералов пустой породы, представленных магниевыми силикатами — тальком, хлоритом, серицитом, оливином (форстеритом). Они легко переходят во флотационные концентраты, повышая затраты на плавку и снижая ее эффективность. Отрицательный вклад привносят и гидрофильные силикаты. Например, сложные частицы ортопироксена с каймой из талька вносят основной вклад в разубоживание концентрата при флотации руды Меренского Рифа [1]. Попадание гидрофильного серпентина в концентрат происходит за счет частичного покрытия сульфидов противоположно заряженными шламовыми частицами серпентина, которые снижают извлечение и скорость флотации сульфидов [2].

Актуальность исследований по переработке бедных малосульфидных медно-никелевых руд с высоким содержанием талька обусловлена необходимостью депрессии флотоактивных магнийсодержащих силикатных минералов.

В мировой практике обогащения медно-никелевых руд в качестве депрессоров гидрофобной пустой породы широко используют нетоксичные природные полисахариды — гуаровую камедь, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), реже декстрин и их сочетание [3]. Наиболее эффективным депрессором гидрофобных силикатов является гуаровая камедь, которая имеет высокую стоимость и ограниченную доступность (применяется только за рубежом) [4]. Депрессия Mg-содержащих силикатов может осуществляться более доступными и дешевыми (в силу широкого распространения источников получения и ежегодной воспроизводимости) полисахаридами — производными крахмала, декстрином и карбоксиметилированными крахмалами (КМК) [5—8]. Однако, за исключением нескольких производных, таких как декстрин, сообщений об использовании производных крахмала в качестве депрессора при флотации сульфидных минералов мало [8].

В России для депрессии гидрофобной пустой породы при флотации медно-никелевых руд применяют более доступный анионоактивный полисахаридный полимер — КМЦ. Наиболее сложной проблемой является депрессия талька, который наряду с высокой природной гидрофобностью склонен к деструкции в водной среде с образованием тонких частиц, обладает очень высокой флотоактивностью и, тем самым, создает наибольшие трудности при флотации сложных МПГ-содержащих медно-никелевых сульфидных руд [4]. На

адсорбцию анионного полимера на тальке влияет множество факторов, включающих природу полимера (тип, количество ионизированных полярных групп — степень замещения (СЗ), молярная масса (ММ)) и свойства раствора [5; 9—13].

Поскольку наиболее важную роль при сорбции полимерных депрессоров на тальке играет гидрофобное взаимодействие, то адсорбция увеличивается с ростом степени полимеризации реагента, способствующей усилению гидрофобности макромолекулы. Однако полимеры с высокой молекулярной массой проявляют меньшую селективность по сравнению с низкомолекулярными полимерами [5]. Традиционно используемые при флотации сульфидных руд полисахариды и другие полимеры имеют в основном ММ в диапазоне 150—600 т/кмоль. В последние годы эффективно использовались полисахариды с меньшей ММ (100—150 т/кмоль) [14].

Депрессирующий эффект анионоактивных полимеров на тальке снижается с повышением pH. При высоком значении pH и малой ионной силе раствора плотность адсорбции анионных полимеров самая низкая, тогда как при большой ионной силе и низком pH в присутствии ионов Mg, Ca и др. плотность адсорбции увеличивается [9—13]. Присутствие двух- и трехвалентных катионов усиливает депрессию талька, однако снижает и селективность при флотации смеси минералов. Степень замещения полимера влияет не только на его растворимость, но и на способность полимера адсорбироваться на тальке и сульфидных минералах [13; 15].

Ввиду того, что возможные механизмы, посредством которых полисахариды могут взаимодействовать с поверхностью минерала, связаны с гидрофобным, химическим, электростатическим, кислотно-щелочным взаимодействиями, с образованием водородной связи [5; 9; 15; 16], они также могут в некоторой степени адсорбироваться на сульфидных минералах, ухудшая их флотацию. Взаимодействие полисахаридов с сульфидами менее изучено [6]. Селективность их действия при флотации зависит от ММ и СЗ [16]. Мало работ проводилось по изучению влияния химической природы полимера на селективность. Обычно выбор полимера для депрессии пустой породы проводится эмпирически.

Ранее были проведены исследования по изучению депрессирующего действия кукурузного декстрина от «Bio Polimer», образцов КМЦ Depramin 267 и 347 компании «Akzo Nobel» и синтетического полимера — Акремон Д-13 [17], а также карбоксиметилированных кукурузных крахмалов (КМК) с различной вязкостью (синтезированных в НИИКрахмалопродуктов) [6]. Наилучший эффект был достигнут при использовании депрессора Depramin 347.

Цель настоящего исследования — выявление эффективных отечественных депрессоров флотоактивных силикатов, селективно действующих при флотации малосульфидной медно-никелевой руды, по сравнению с действием зарубежного депрессора Depramin 347.

Методика исследований

Исследования направлены на изучение депрессирующего действия при флотации забалансовой оталькованной медно-никелевой руды и гидрофилизирующей способности по отношению к тальку и сульфидам анионоактивных полимеров, производимых в России, с различной СЗ и вязкостью (характеристикой, связанной с ММ), а также сравнение этих реагентов с наиболее эффективным депрессором по данным предыдущих исследований — Depramin 347 (см. таблицу).

Эксперименты по флотации были выполнены на забалансовой руде, содержащей, %: 0,12 Cu; 0,2 Ni; 0,01 Co; 0,8 S; 1,9 Fe; 0,94 Mg; 50,5 SiO_2 и 1,1 г/т Pd; 0,2 г/т Pt; 0,06 г/т Au. Минеральный состав руды представлен, %: халькопиритом — 0,3; пентландитом — 0,6; пирротином — 0,2; пиритом — 0,14; пироксенами — 58; тальком — 12; амфиболами — 8; магнезитом — 3,75; плагиоклазами — 1 и др.

Флотацию руды, измельченной до крупности 84 % класса –71 мкм, проводили при естественном pH, равном 7. В основную флотацию подавали сначала депрессор силикатов, затем собиратели Aerophine 3416 и бутиловый ксантогенат — по 25 г/т, вспениватель МИБК — 20 г/т. В контрольную флотацию вводили 40 % реагентов от расхода в основной флотации. Концентраты основной и контрольной флотаций объединяли.

Флотацию измельченной до крупности –71 мкм навески талька массой 5 г осуществляли в камере емкостью 100 мл в присутствии 50 мг/л МИБК.

Для изучения гидрофилизирующего действия депрессоров применяли метод оценки смачиваемости минералов по измерению силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала в растворе реагентов.

Исследование взаимодействия депрессоров различной вязкости и СЗ с поверхностью

Характеристика исследованных реагентов

Properties of investigated reagents

Наименование реагента	Динамическая вязкость 2 %-ного р-ра при t = 25 °С, мПа·с; ММ	Степень замещения (СЗ)
Содержащие карбоксильные группы (–COOH)		
Карбоксиметилированный крахмал КМК БУР-1В (ЗАО «Полицелл»), 60 % активного вещества	~300 (4 % р-р)	0,4
Карбоксиметилцеллюлоза КМЦ 7Н (ЗАО «Полицелл»), 50 % активного вещества	≤ 40 (по Гепплеру), ≤ 140 (по Брукфильду), степень полимеризации – 350	0,6–0,8
Карбоксиметилцеллюлоза (полианионная целлюлоза) ПАЦ-Н (ЗАО «Полицелл»), 45 % активного вещества	≤ 40 (по Гепплеру), ≤ 170 (по Брукфильду), степень полимеризации – 500, ММ ~ 116 000	0,9
Карбоксиметилцеллюлоза Depramin 347 («Akzo Nobel»), 80 % активного вещества	91 (по Брукфильду)	0,54
Гумат Na (смесь поликонденсированных ароматических соединений, содержащих боковые ОН- и СООН-группы)	–	–
Макромер 30Н (НПП «Макромер»), полиакриловая кислота, 45 % активного вещества	ММ ~ 12 000	
Макромер 17Н (НПП «Макромер»), полиакриловая кислота с привитыми полиоксиэтиленгликолевыми цепями (ПАК), 50 % активного вещества	ММ ~ 36 000	
Содержащие гидроксильные группы (–OH)		
Лапрол 3703-2-37 (НПП «Макромер») на основе глицерина, блок-сополимер с окисью этилена – 37 %, 100 % активного вещества	ММ ~ 3700	
Лапрамол 6504 (НПП «Макромер») на основе этилендиамина, 25–30 % окиси этилена, окись пропилена, 100 % активного вещества	ММ ~ 6500	

сульфидов и талька выполнено на основе измерения ζ-потенциала минералов на приборе ZETA-check PMX 500 (Германия). Объем ячейки составлял 50 мл, навеска тонко измельченного минерала — 0,2 г.

Депрессирующую способность реагентов оценивали по относительному снижению извлечения Ni и Si в концентрат, %:

$$\Delta = 100\,\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_i}{\varepsilon_0},$$

где ε_0 — извлечение компонента без депрессора, ε_i — извлечение компонента при i-ом расходе депрессора.

Селективность действия определяли по коэффициенту разделения Коэна (I):

$$I = \varepsilon_{Ni}/\varepsilon_{Si}.$$

Результаты и их обсуждение

Результаты флотации медно-никелевой руды с применением для депрессии талька и других силикатов реагентов, представленных в таблице, приведены на рис. 1, а селективность действия реагентов — на рис. 2.

Из полученных данных следует, что подавляющее действие депрессоров на флотацию силикатов и сульфидов снижается в ряду: ПАЦ-Н ≅ КМЦ 7Н > > Depramin 347 > гумат Na ≅ КМК БУР-1В (рис. 1 и 2). Однако КМЦ с большей степенью полимеризации и СЗ (КМЦ 7Н и ПАЦ-Н) проявили худшую селективность при малых расходах, в то время как при расходах более 600 г/т их селективность повышается до уровня значений реагента Depramin 347.

Депрессоры, содержащие гидроксильные груп-

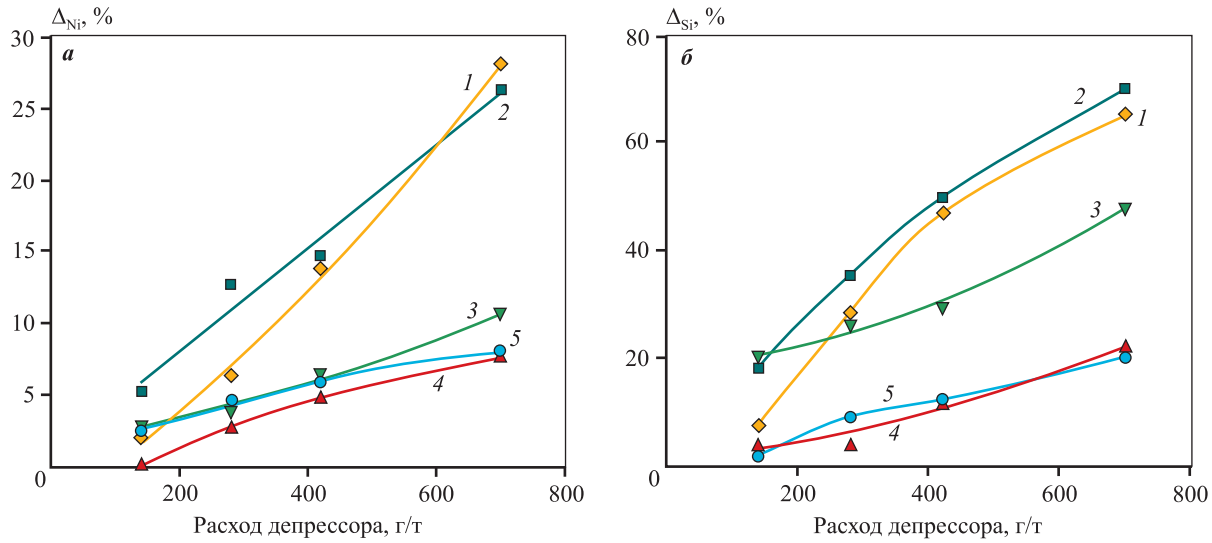

Рис. 1. Относительное снижение (Δ) извлечения Ni (***а***) и Si (***б***) в концентрат при флотации Cu–Ni руды
1 – КМЦ 7Н; ***2*** – ПАЦ-Н; ***3*** – Depramin 347; ***4*** – КМК БУР-1В; ***5*** – гумат Na

Fig. 1. Relative decrease (Δ) in Ni (***а***) and Si (***б***) recovery into concentrate during Cu–Ni ore flotation
1 – CMC 7N; ***2*** – PAC-N; ***3*** – Depramin 347; ***4*** – CMS BUR-1V; ***5*** – sodium humate

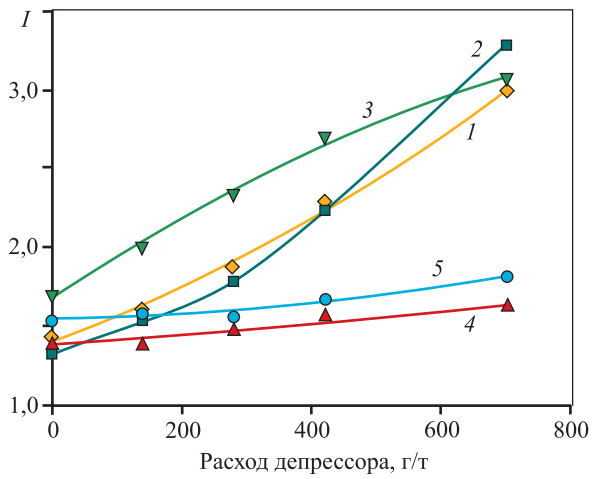

Рис. 2. Коэффициент разделения Ni от Si по Коэну (***1***)
1 – КМЦ 7Н; ***2*** – ПАЦ-Н; ***3*** – Depramin 347; ***4*** – КМК БУР-1В; ***5*** – гумат Na

Fig. 2. Cohen's enrichment factor (Ni from Si) (***1***)
1 – CMC 7N; ***2*** – PAC-N; ***3*** – Depramin 347, ***4*** – CMS BUR-1V; ***5*** – sodium humate

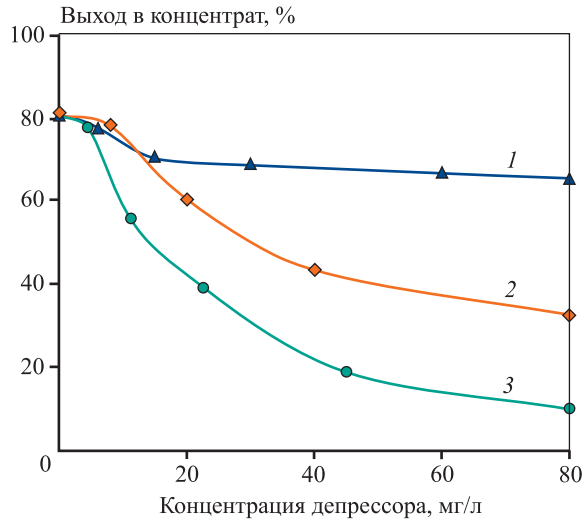

Рис. 3. Влияние КМК (***1***), Depramin 347 (***2***) и ПАЦ-Н (***3***) на флотацию талька с МИБК

Fig. 3. The influence on talc flotation with MIBC: CMS (***1***), Depramin 347 (***2***) and PAC-N (***3***)

пы (Лапрол, Лапрамол), а также Макромер 30Н с ММ ~ 12000 при расходе 400 г/т почти не оказывают влияния на результаты флотации исследуемой руды (выход в концентрат снижается примерно на 1 %). При использовании Макромера 17Н с ММ, равной 36 000, депрессирующее действие полимера возрастает. Выход в концентрат снижается на 5 %, и на 5 % уменьшается извлечение никеля в концентрат.

Исследование флотации талька с МИБК в присутствии КМЦ-депрессоров показало усиление депрессирующего действия КМЦ при увеличении их вязкости (молярной массы) и СЗ для ПАЦ-Н (рис. 3). Подавляющее действие депрессоров снижается в ряду: ПАЦ-Н — Depramin 347 — КМК.

Для выяснения механизма действия используемых полисахаридов на основные рудные минералы (пентландит, пирротин) и тальк были проведены

исследования по определению их гидрофобности и заряда поверхности при обработке депрессорами.

Влияние адсорбции депрессоров на изменение гидрофобности минералов, оцениваемой величиной силы отрыва пузырька воздуха от шлифа талька, пентландита и пирротина, подтвердили результаты флотационных опытов. Измерение силы отрыва осуществляли в присутствии комбинации Aerophine 3416 A и бутилового ксантогената (1 : 1) с общей концентрацией 30 мг/л. Из представленных на рис. 4 данных следует, что депрессоры на основе КМЦ сильнее повышают гидрофильность поверхности талька, чем КМК и гумат Na. Степень гидрофилизации падает в ряду: ПАЦ-Н > > Depramin 347 > КМЦ 7Н > КМК > гумат Na = = КМК БУР-1В. При этом все исследуемые депрессоры снижают также гидрофобность сульфидов и наиболее сильно — в присутствии ПАЦ-Н и КМЦ 7Н.

Измерения электрокинетического потенциала исследуемых минералов показали, что КМЦ с большей вязкостью и СЗ сильнее сдвигают ζ-потенциал талька в сторону отрицательных значений (рис. 5). Влияние КМК и КМЦ на ζ-потенциал талька не зависит от pH в интервале значений pH = 7÷9 (рис. 6). При этом в случае pH > 7 отрицательный ζ-потенциал самого талька практически не меняется [18; 19]. Таким образом, изменение pH в интервале 7—9 не будет влиять на адсорбцию анионных КМЦ и КМК. Эти результаты свидетельствуют о том, что электростатическая сила не является доминирующей силой в процессе адсорбции полисахаридов на тальке. Их адсорбция происходит преимущественно за счет гидрофобного взаимодействия.

Сдвиг ζ-потенциала на пирротине и халькопирите в отрицательную сторону после взаимодействия с анионными полисахаридами косвенно свидетельствует об адсорбции полимеров (рис. 7, 8), причем наибольший сдвиг происходит на пирротине и в присутствии КМЦ 7Н и КМК БУР-1В, обладающих высокой вязкостью, и увеличивается с ростом pH. Подобная зависимость наблюдалась, например, с таким депрессором, как трикарбоксилат крахмала [19]. По-видимому, на поверхности пирротина адсорбируется гораздо большее количество этих полисахаридов, чем на халькопирите. Предполагалось, что наличие большего количества гидроксильных слоев металла на

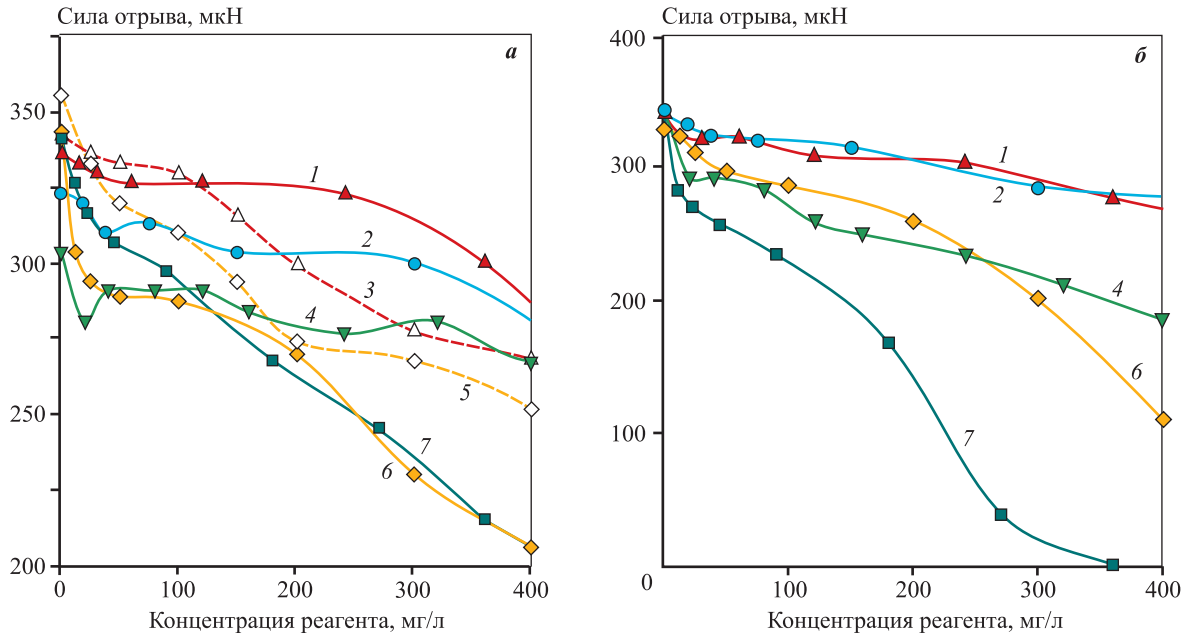

Рис. 4. Сила отрыва пузырька воздуха от пентландита (***1***, ***2***, ***4***, ***6***, *7*) и пирротина (***3***, ***5***) (***а***), а также талька (***б***) в присутствии депрессоров

1, ***3*** – КМК БУР-1В; ***2*** – гумат Na; ***4*** – Depramin 347; ***5***, ***6*** – КМЦ 7Н; *7* – ПАЦ-Н

Fig. 4. Detachment force of air bubble from pentlandite (***1***, ***2***, ***4***, ***6***, *7*) and pyrrhotite (***3***, ***5***) (***а***) and talc (***б***) in the presence of depressants:

1, ***3*** – CMS BUR-1V; ***2*** – sodium humate; ***4*** – Depramin 347; ***5***, ***6*** – CMC 7N; *7* – PAC-N

пирротине способствовало большей адсорбции полисахарида [19].

Проведенные исследования показали большую эффективность применения депрессоров на основе КМЦ (с точки зрения подавления силикатов и селективности действия) по сравнению с КМК и гуматом Na при флотации отальконанной медно-никелевой руды.

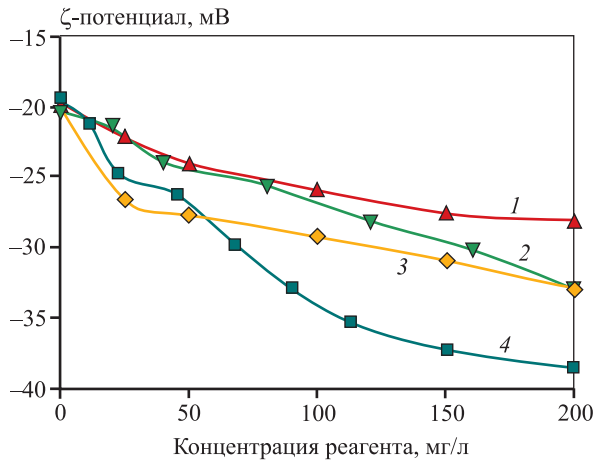

Рис. 5. Сравнение влияния анионных депрессоров на ζ-потенциал талька при pH = 9
1 – КМК БУР-1В; ***2*** – Depramin 347; ***3*** – КМЦ 7Н; ***4*** – ПАЦ-Н

Fig. 5. Comparison of anionic depressants influence on talc zeta potential at pH = 9
1 – CMS BUR-1V; ***2*** – Depramin 347; ***3*** – CMC 7N; ***4*** – PAC-N

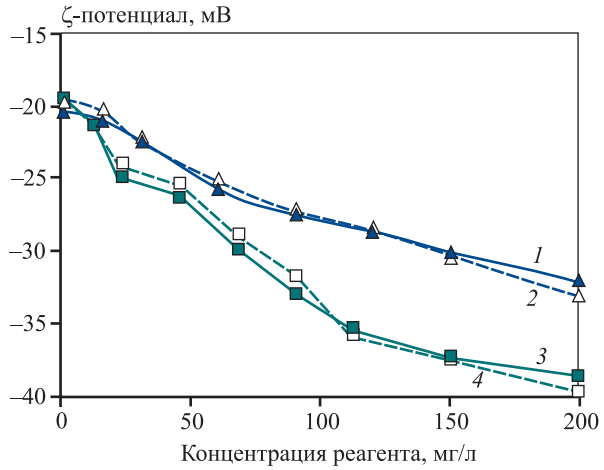

Рис. 6. Влияние pH на ζ-потенциал талька в присутствии депрессоров
1, ***2*** – КМК; ***3***, ***4*** – ПАЦ-Н
1, ***3*** – pH = 9; ***2***, ***4*** – pH = 7

Fig. 6. pH influence on talc ζ-potential in the presence of depressants
1, ***2*** – CMS; ***3***, ***4*** – PAC-N
1, ***3*** – pH = 9; ***2***, ***4*** – pH = 7

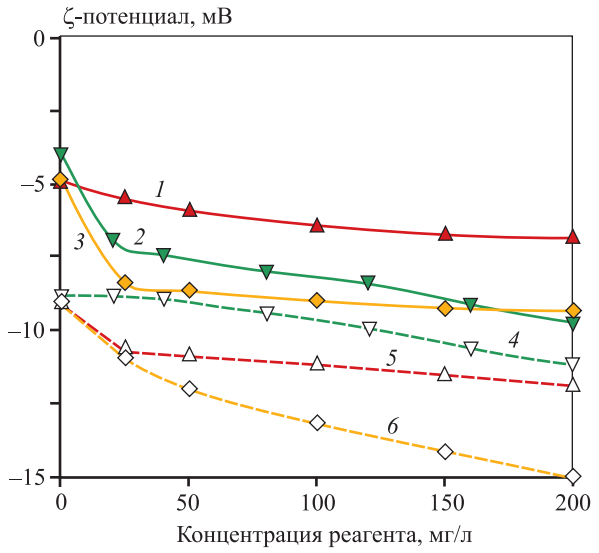

Рис. 7. Влияние концентрации депрессоров на ζ-потенциал халькопирита (***1***–***3***) и пирротина (***4***–***6***) при pH = 7
1, ***5*** – КМК БУР-1В; ***2***, ***4*** – Depramin 347; ***3***, ***6*** – КМЦ 7Н

Fig. 7. Influence of depressants concentration on ζ-potential of chalcopyrite (***1***–***3***) and pyrrhotite (***4***–***6***) at pH = 7
1, ***5*** – CMS BUR-1V; ***2***, ***4*** – Depramin 347; ***3***, ***6*** – CMC 7N

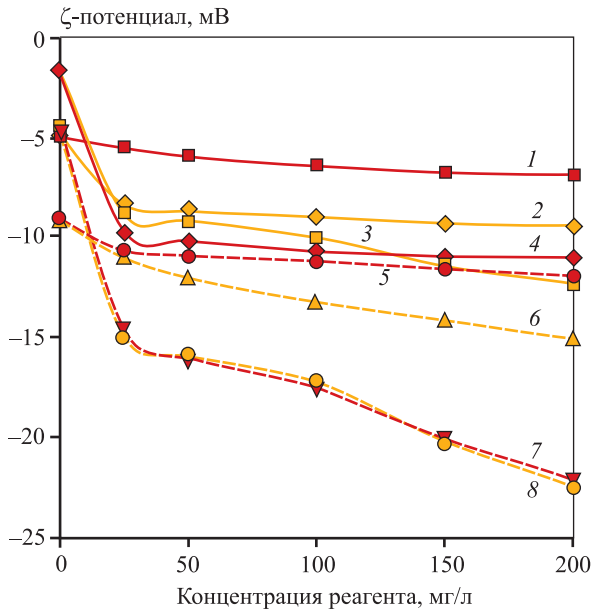

Рис. 8. Электрокинетический потенциал халькопирита (***1***–***4***) и пирротина (***5***–***8***) в присутствии КМК БУР-1В (***1***, ***4***, ***5***, ***7***) и КМЦ 7Н (***2***, ***3***, ***6***, ***8***) при pH = 7 (***1***, ***2***, ***5***, ***6***) и pH = 9 (***3***, ***4***, ***7***, ***8***)

Fig. 8. Electrokinetic potential of chalcopyrite (***1***–***4***) and pyrrhotite (***5***–***8***) with CMS BUR-1V (***1***, ***4***, ***5***, ***7***) and CMC 7N (***2***, ***3***, ***6***, ***8***) at pH = 7 (***1***, ***2***, ***5***, ***6***) and pH = 9 (***3***, ***4***, ***7***, ***8***)

С увеличением вязкости (степени полимеризации) КМЦ и ее СЗ усиливается подавляющее действие полимера и на силикаты, и на сульфиды, а также снижается селективность разделения сульфидов от силикатов. Наиболее эффективны при флотации малосульфидной Cu—Ni-руды КМЦ со средними значениями этих характеристик.

Анализ выявленных усредненных относительных изменений параметров взаимодействия талька с исследуемыми депрессорами, а также известных физико-химических свойств изученных реагентов, включая значения константы кислотности (*pKa*) и максимальной величины их адсорбции на поверхности талька (*Г*) [20—26], свидетельствует о том, что эффективность депрессоров при флотации оталькованной медно-никелевой руды убывает в ряду: карбоксиметилцеллюлоза → карбоксиметилированный крахмал → полиакриловая кислота (ПАК) → гумат натрия (ГН) (рис. 9). Это обусловлено уменьшением кислотных свойств реагентов, убыванием их адсорбционного сродства к тальку и снижением доли активных карбоксильных групп, принимающих участие в формировании электрокинетического потенциала.

Таким образом, из полученных данных следует, что наибольшей депрессирующей способностью при флотации сульфидов по отношению к тальку обладают полианионная целлюлоза ПАЦ-Н и КМЦ 7Н.

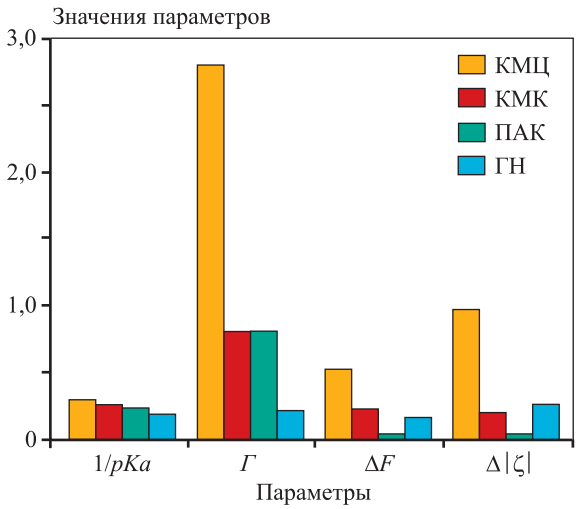

Рис. 9. Относительное изменение параметров взаимодействия полимерных реагентов-депрессоров с тальком

Г – величина адсорбции, мг/м^2; ΔF – относительное снижение силы отрыва, доли ед.; $\Delta|\zeta|$ – относительное увеличение модуля электрокинетического потенциала, доли ед.; *pKa* – показатель константы кислотности

Fig. 9. Relative change of interaction parameters for polymeric reagents with talc

Г – adsorption value, mg/m^2; ΔF – relative decrease of detachment force; $\Delta|\zeta|$ – relative increase of electrokinetic potential modulus; *pKa* – the indicator of acidity constant

На основании комплекса экспериментальных и аналитических исследований депрессирующего действия отечественных образцов карбоксиметилированного крахмала (КМК БУР, КМК-363), карбоксиметилцеллюлозы (ПАЦ-Н, КМЦ 7Н), полиакриловой кислоты (ПАК) и гумата натрия (ГН) по отношению к тальку (флотоактивным силикатам) при флотации оталькованной малосульфидной медно-никелевой руды установлена закономерность убывания депрессирующей способности исследованных реагентов, содержащих карбоксильные группы, по отношению к тальку. При этом выявлена тенденция к возрастанию депрессирующей способности образцов КМЦ с увеличением степени замещения, что позволяет снизить содержание вредной примеси в концентрате.

Заключение

На основании комплекса экспериментальных и аналитических исследований депрессирующего действия отечественных образцов полимерных анионоактивных реагентов, содержащих карбоксильные группы, по отношению к тальку (флотоактивным силикатам) при флотации оталькованной малосульфидной Cu—Ni-руды установлено, что их депрессирующая способность убывает в следующей последовательности: карбоксиметилцеллюлоза → карбоксиметилированный крахмал → полиакриловая кислота → гумат натрия. Это обусловлено уменьшением значений параметров, характеризующих сродство указанных реагентов к тальку. С увеличением степени замещения в молекулах КМЦ депрессирующая способность возрастает. Полученные данные обосновывают применение отечественных промышленных образцов карбоксиметилцеллюлозы ПАЦ-Н и КМЦ 7Н для их использования в качестве депрессоров флотоактивных силикатов, в частности талька, который является вредной примесью в концентрате.

Список литературы/References

1. Becker M., Harris P.J., Wiese J.G., Bradshaw D.J. Mineralogical characterisation of naturally floatable gangue in Merensky Reef ore flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 2009;93(3-4):246—255. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.10.004

2. Kusuma Andreas M., Liu Qingxia, Zeng Hongbo. Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements. *Minerals Engineering*. 2014;69:15—23. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.005
3. Bulatovic S.M. Handbook of flotation reagents. Chemistry, theory and practice. Flotation sulfide ores. Amsterdam: Elsevier, 2007. 448 p.
4. Zhao K., Gu G., Wang C., Rao X., Wang X., Xiong X. The effect of a new polysaccharide on the depression of talc and the flotation of a nickel-copper sulfide ore. *Minerals Engineering*. 2015;77:99—106. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.02.014.5,8,13,14
5. Beattie David A., Huynh Le, Kaggwa Gillian B.N., Ralston John. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulphide minerals. *Minerals Engineering*. 2006;19(6-8):598—608. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.011
6. Лавриненко А.А., Кузнецова И.Н., Саркисова Л.М., Шрадер Э.А., Копыльцов А.А. Влияние молекулярного веса карбоксиметилированных крахмалов на их депрессирующее действие при флотации оталькованной платинометалльной Cu—Ni руды. В сб.: *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья:* Материалы XXVII Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XX Уральской горнопромышленной декады (г. Екатеринбург, 7—8 апреля 2022 г.). Екатеринбург: ИП Русских А.В., 2022. С. 216—219.
7. Zhang Chenxu, Tan Yiping, Yin Fengxiang, Wu Jiamei, Wang Lichang, Cao Jian. The influence of branched chain length on different causticized starches for the depression of serpentine in the flotation of pentlandite. *Minerals*. 2022;12:1081. https://doi.org/10.3390/min12091081
8. Khoso Sultan Ahmed, Hu Yuehua, Liu Runqing, Tian Mengjie, Sun Wei, Gao Ya, Han Haisheng, Gao Zhiyong. Selective depression of pyrite with a novel functionally modified biopolymer in a Cu—Fe flotation system. *Minerals Engineering*. 2019;135:55—63. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.044
9. Morris G.E, Fornasiero D., Ralston J. Polymer depressants at the talc-water interface adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies. *International Journal of Mineral Processing*. 2002;67:211—227.
10. Parolis L.A.S., Groenmeyer G.V., Harris P.J. Equilibrium adsorption studies of polysaccharides on talc: The effects of molecular weight and charge and the influence of metal cations. *Mining, Metallurgy & Exploration volume*. 2005;22:12—16.
11. McFadzean B., Dicks P., Groenmeyer G., Harris P., O'Connor C. The effect of molecular weight on the adsorption and efficacy of polysaccharide depressants. *Minerals Engineering*. 2011;24(5):463—469.
12. Khraisheh M., Holland C., Creany C., Harris P., Parolis L. Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talc at different ionic strengths. *International Journal of Mineral Processing*. 2005;75: 197—206. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.012
13. Parolis Lesley A.S., Rene van der Merwe, Groenmeyer Gary V., Harris Peter J. The influence of metal cations on the behaviour of carboxymethyl celluloses as talc depressants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;317(1-3):109—115. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.10.001
14. Wiese J.G., Harris P.J., Bradshaw D.J. The use of very low molecular weight polysaccharides as depressants in PGM flotation. *Minerals Engineering*. 2008;21(6):471—482. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.02.013
15. Mierczynska-Vasilev Agnieszka, Beattie David A. Adsorption of tailored carboxymethyl cellulose polymers on talc and chalcopyrite: Correlation between coverage, wettability, and flotation. *Minerals Engineering*. 2010;23(11-13):985—993.
16. Jenkins P., Ralston J. Adsorption of a polysaccharide at the talc-aqueous solution interface. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 1998;139:27—40.
17. Кузнецова И.Н., Лавриненко А.А., Шрадер Э.А., Саркисова Л.М. Снижение извлечения флотоактивных силикатов в коллективный концентрат при флотации малосульфидной платинометалльной руды. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2019;5:200—208. https://doi.org/10.25018/0236-1493-2019-05-0-200-208
Kuznetsova I.N., Lavrinenko A.A., Shrader E.A., Sarkisova L.M. Reduction in flotation-active silicate recovery in bulk concentrate of low-sulphide platinum-metal ore. *Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2019;5:200—208. (In Russ.).
18. Khoso Sultan Ahmed, Gao Zhiyong, Tian Mengjie, Hu Yuehua, Sun Wei. Adsorption and depression mechanism of an environmentally friendly reagent in differential flotation of Cu—Fe sulphides. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(6):5422—5431. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.00
19. Khoso Sultan Ahmed, Hu Yuehua, Liu Runqing, Tian Mengjie, Sun Wei, Gao Ya, Han Haisheng, Gao Zhiyong. Selective depression of pyrite with a novel functionally modified biopolymer in a Cu—Fe flotation system. *Minerals Engineering*. 2019;135:55—63. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.044
20. Zhivkov A.M. Electric properties of carboxymethyl cellulose. In: *Cellulose — fundamental aspects*. Eds. T. van de Ven, L. Godbout. London: IntechOpen, 2013. P. 197—226.

21. Lefnaoui S., Moulai-Mostefa N. Synthesis and evaluation of the structural and physicochemical properties of carboxymethyl pregelatinized starch as a pharmaceutical excipient. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2015;23:698—711.
22. Wiśniewska M., Urban T., Grządka E., Zarko V.I., Gun'ko V.M. Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica—alumina. *Colloid and Polymer Science*. 2014;292:699—705.
23. Laird D.A., Koskinen W.C. Triazine soil interactions. In: *The triazine herbicides*. Eds. LeBaron H.M., McFarland J.E., Burnside O.C. Amsterdam: Elsevier B.V., 2008. P. 275—299.
24. Bazar J.A., Rahimi M., Fathinia S., Jafari M., Chipakwe V., Chelgani S.C. Talc flotation: An overview. *Minerals*. 2021;11:662.
25. Morris G.E., Fornasiero D., Ralston J. Polymer depressants at the talc-water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies. *International Journal of Mineral Processing*. 2002;67:211—227.
26. Duowei Yuan, Lei Xie, Xingwei Shi, Longsheng Yi, Guofan Zhang, Hao Zhang, Qi Liu, Hongbo Zeng. Selective flotation separation of molybdenite and talc by humic substances. *Minerals Engineering*. 2018;117:34—41.

Информация об авторах

Анатолий Афанасьевич Лавриненко – д.т.н., гл. науч. сотрудник, заведующий лабораторией Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН).
https://orcid.org/0000-0002-7955-5273
E-mail: lavrin_a@mail.ru

Ирина Николаевна Кузнецова – к.т.н., ст. науч. сотрудник ИПКОН РАН.
https://orcid.org/0000-0002-5980-8472
E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Оганес Георгиевич Лусинян – к.т.н., вед. инженер ИПКОН РАН.
https://orcid.org/0000-0002-5655-1747
E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Григорий Юрьевич Гольберг – д.т.н., вед. науч. сотрудник ИПКОН РАН.
https://orcid.org/0000-0002-7968-3144
E-mail: gr_yu_g@mail.ru

Information about the authors

Anatoliy A. Lavrinenko – Dr. Sc. (Eng.), Chief Researcher, Head of laboratory, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. Academician N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences (ICEMR RAS).
https://orcid.org/0000-0002-7955-5273
E-mail: lavrin_a@mail.ru

Irina N. Kuznetsova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, ICEMR RAS.
https://orcid.org/0000-0002-5980-8472
E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

Oganes G. Lusinyan – Cand. Sci. (Eng.), Leading Engineer, ICEMR RAS.
https://orcid.org/0000-0002-5655-1747
E-mail: lusinyan.oganes@yandex.ru

Grigoriy Yu. Golberg – Dr. Sc. (Eng.), Leading Researcher, ICEMR RAS.
https://orcid.org/0000-0002-7968-3144
E-mail: gr_yu_g@mail.ru

Вклад авторов

А.А. Лавриненко – формулировка концепции работы, определение цели работы, анализ экспериментальных данных, написание статьи.

И.Н. Кузнецова – приготовление проб руды для проведения исследований, выполнение экспериментов по флотации, измерению силы отрыва и электрокинетического потенциала, обработка экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов.

О.Г. Лусинян – приготовление проб руды для проведения исследований, выполнение экспериментов по флотации и расчетов, участие в обсуждении результатов.

Г.Ю. Гольберг – сбор и анализ литературы, анализ экспериментальных данных, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A.A. Lavrinenko – formulated the research concept, defined the study's objective, analyzed experimental data, and authored the manuscript.

I.N. Kuznetsova – prepared ore samples for investigation, conducted flotation experiments, conducted detachment force and zeta potential measurements, processed experimental data, and contributed to result discussions.

O.G. Lusinyan – prepared ore samples for investigation, conducted flotation experiments and calculations, and participated in result discussion.

G.Yu. Golberg – acquired and analyzed published data, analyzed experimental data, participated and contributed to result discussions.

Статья поступила в редакцию 22.05.2023, подписана в печать 24.07.2023
The article was submitted 22.05.2023, accepted for publication 24.07.2023

УДК 546.73/546.74/66.046.8
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24

Научная статья
Research article

Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях

Н.В. Белоусова[1], О.В. Белоусов[1,2], Р.В. Борисов[1,2], А.М. Жижаев[2], Е.В. Томашевич[2]

[1] **Сибирский федеральный университет**
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

[2] **Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН**
660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50/24

✉ Наталья Викторовна Белоусова (netmamba@mail.ru)

Аннотация: Представлены результаты исследований восстановления дисперсных металлических порошков кобальта и никеля из аммиачно-щелочных водных растворов их солей в гидротермальных автоклавных условиях. Отработана унифицированная, экологически безопасная методика получения этих порошков. В качестве восстановителя применяли гидрат гидразина с 25–50 %-ным избытком от стехиометрического соотношения, который позволяет получать металлические фазы, химически не загрязненные продуктами разложения. В результате экспериментов установлены условия количественного восстановления ионов кобальта (II) и никеля (II) из аммиачно-щелочных водных растворов. Температуру синтеза дисперсных фаз варьировали в диапазоне от 110 до 155 °С. Показано, что в использованных режимах проведения процесс количественно завершается в течение 60 мин. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что кобальт формируется в ГПУ-, а никель – в ГЦК-решетке, другие фазы, включая рентгеноаморфные, отсутствуют. Установлено, что с ростом температуры гидротермального синтеза от 110 до 155 °С удельная площадь поверхности кобальта увеличивается более чем в 1,5 раза, а порошков никелевой черни – примерно в 2 раза. Сканирующей электронной микроскопией показано, что кобальт формируется в виде пластинчатых частиц латеральным размером около 500 нм и толщиной 50 нм, которые агрегированы во фрактальные структуры. Никель представлен частицами сферической формы, упорядоченными в цепочкоподобные структуры. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что поверхность материалов покрыта окисленными формами. Поверхностная атомная концентрация кобальта (0) составила порядка 2 %, а никеля (0) – около 25 %.

Ключевые слова: никель, кобальт, автоклавы, гидротермальные условия, нанопорошки, поверхность.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Для цитирования: Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Жижаев А.М., Томашевич Е.В. Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):15–24.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24

Production of nickel and cobalt metal powders under autoclave conditions

N.V. Belousova[1], O.V. Belousov[1,2], R.V. Borisov[1,2], A.M. Zhizhaev[2], Ye.V. Tomashevich[2]

[1] **Siberian Federal University**
79 Svobodnyi Prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia

[2] **Institute of Chemistry and Chemical Technology at the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences – Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

✉ Natalia V. Belousova (netmamba@mail.ru)

Abstract: This paper presents the results of studies on the reduction of dispersed cobalt and nickel metal powders from their salts in ammonia-alkaline aqueous solutions under hydrothermal autoclave conditions. A unified and environmentally friendly method for producing

© 2023 г. Н.В. Белоусова, О.В. Белоусов, Р.В. Борисов, А.М. Жижаев, Е.В. Томашевич

these powders has been developed. Hydrazine hydrate, with a 25–50 % excess of the stoichiometric ratio, was used as a reducing agent. This choice allows for obtaining metal phases that are chemically uncontaminated by decomposition products. The experiments determined the conditions for the quantitative reduction of cobalt (II) and nickel (II) ions from ammonia-alkaline aqueous solutions. The synthesis temperature for the dispersed phases ranged from 110 to 155 °C. It has been demonstrated that under the conditions used, the process is completed quantitatively within 60 min. Metal concentrations in the solutions were determined using atomic absorption spectroscopy. The results of the *X*-ray phase analysis confirm that cobalt forms in the HCP lattice, while nickel forms in the FCC lattice. No other phases, including *X*-ray amorphous phases, were observed. It was found that with an increase in the hydrothermal synthesis temperature from 110 to 155 °C, the specific surface area of cobalt increased by more than 1.5 times, and that of nickel black powders increased by approximately 2 times. Scanning electron microscopy revealed that cobalt is formed in the shape of lamellar particles with a lateral size of about 500 nm and a thickness of 50 nm, which aggregate into fractal structures. Nickel is represented by spherical particles arranged in chain-like structures. Using *X*-ray photoelectron spectroscopy, it was determined that the surface of the materials is covered with oxidized forms. The surface atomic concentration of cobalt (0) was approximately 2 %, while that of nickel (0) was about 25 %.

Keywords: nickel, cobalt, autoclaves, hydrothermal conditions, nanopowders, surface.

Acknowledgments: This research was conducted as part of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS (project FWES-2021-0014. The authors also acknowledge the utilization of the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of FRC KSC SB RAS.

For citation: Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Zhizhaev A.M., Tomashevich Ye.V. Production of nickel and cobalt metal powders under autoclave conditions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):15–24. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24

Введение

Серьезное внимание к дисперсным материалам на основе цветных металлов обусловлено наличием у них свойств, интересных, прежде всего, с практической точки зрения. Порошки никеля, кобальта и соответствующих сплавов нашли и находят широкое применение во многих важных сферах человеческой деятельности — таких, как металлургия [1], гетерогенный катализ [2; 3], материаловедение [4—6], медицина и биология [7], электронная и электротехническая отрасли [6; 8] и т.д. В работе [9] описано использование магнитных углеродных материалов, содержащих никель и кобальт, для решения экологических задач. Авторы статьи [4] представили информацию о получении устойчивых к коррозии покрытий на основе этих металлов.

Области применения во многом определяют конкретные требования к составу, дисперсности, морфологии и другим важным характеристикам функциональных материалов, в связи с чем активно разрабатываются и совершенствуются методы их получения. Число работ, посвященных этой проблематике, чрезвычайно велико. Классические подходы к получению высокодисперсных порошков никеля и кобальта термическим разложением или воздействием газов-восстановителей, например водородом, хорошо известны [6; 8; 10], но они сопряжены с рядом сложностей и, прежде всего, с трудностью управления дисперсностью порошков из-за возможного спекания материалов, связанного с процессами диффузии. Одной из основных проблем при гетерогенном восстановлении до металлических порошков является поддержание требуемой температуры. Это связано, вероятно, с тем, что выделившаяся в результате реакции восстановления теплота приводит к локальным перегревам отдельных участков поверхности и, как результат, к спеканию частиц.

Процессы укрупнения в гидротермальных системах могут наблюдаться при более низких температурах, но спонтанного разогрева при этом не происходит, особенно при традиционном конвекционном нагреве [11].

Химическому осаждению дисперсных металлических порошков Ni и Co из водных растворов при воздействии сильных восстановителей посвящен целый ряд работ. В статье [12] показана возможность выделения металлических фаз никеля и кобальта из горячих растворов их солей при помощи гипофосфита натрия. Несколько исследований было посвящено изучению процессов восстановления солей Ni(II) и Co(II) из водных растворов тетрагидридоборатом натрия [13—15]. Однако в этих случаях необходимо принимать во внимание возможность загрязнения металлических порошков продуктами разложения гипофосфита и тетрагидридобората натрия соответственно, что в ряде практических приложений, например в гетерогенном катализе, совершенно недопустимо.

Весьма привлекательно использование в качестве восстановителя гидрата гидразина, так как в данном случае обеспечивается чистота получаемых материалов, и неудивительно, что в литературе периодически встречаются примеры применения этого реагента для получения дисперсных металлических порошков, включая никель и кобальт [16—19].

В работе [19] показано, что при восстановлении смесей труднорастворимых карбонатов никеля и кобальта гидратом гидразина при температурах 80—95 °С формируются нанокристаллические порошки соответствующих металлов.

Использование гидрометаллургических процессов в открытых системах, несмотря на простоту их проведения, сопряжено с рядом сложностей, в числе которых неэффективное применение реагентов и загрязнение окружающей среды. Разработка экологически безопасных и эффективных подходов к получению дисперсных материалов на основе цветных металлов с требуемыми структурными характеристиками и, как следствие, свойствами является актуальной задачей, решение которой можно получить с использованием автоклавных технологий [17; 18].

Цель настоящего исследования — отработка унифицированной, экологически безопасной методики получения дисперсных металлических порошков кобальта и никеля и изучение структурных характеристик полученных материалов.

Методика исследований

В данной работе использовали: аммиак водный особой чистоты ОСЧ 23-5 (ГОСТ 24147-80); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ХЧ); гидроксид калия (ХЧ); 64 % $N_2H_4 \cdot H_2O$ (ХЧ); аргон газообразный — сорт высший. Деионизированная вода была подготовлена с помощью системы очистки «Direct-Q3» (Millipore, США). Эксперименты проводили в лабораторных фторопластовых автоклавах объемом 30—200 $см^3$, конструкция которых описана в работах [17; 20; 21].

Синтез дисперсных магнитных порошков кобальта и никеля осуществляли при температурах от 110 до 155 °С по методике, описанной в работе [17]. Выбор данного температурного диапазона обусловлен тем, что при более низких температурах процессы восстановления заторможены вследствие вероятного образования устойчивых гидразиновых комплексов, а при более высоких — значительно повышается давление в системе.

Навеску $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (или $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) помещали во вкладыш из фторопласта и растворяли в водном растворе гидроксида аммония. Затем добавляли 10 %-ный раствор гидроксида натрия, гидрат гидразина (в избытке 30 % от стехиометрии) и перемешивали. Кислород воздуха удаляли продувкой аргоном, после чего герметизировали автоклав, зажимая в кожухе из нержавеющей стали, и помещали его в нагретый до требуемой температуры термостат на заданное время (60 мин). Конструкция термостата позволяет осуществлять перемешивание в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую — многократно промывали дистиллированной водой, сушили при t = 100 °С и взвешивали. По остаточной концентрации ионов кобальта или никеля в растворе рассчитывали степень восстановления металлов. Дополнительно сопоставляли полученную массу осадка с расчетной. Превышение массы синтезированного порошка над расчетной было критерием образования окисленных форм металла (оксидных, гидроксидных).

Электронно-микроскопический анализ материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа «Quantax 70» (Bruker, Германия) в обратно-отраженных электронах (ускоряющее напряжение — 20 кэВ). Электронные микрофотографии высокого разрешения получали на сканирующем электронном микроскопе S5500 (Hitachi, Япония) во вторичных электронах (ускоряющее напряжение — 3 кэВ).

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) при t = –195,75 °С с использованием модели БЭТ.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ = 15÷100° с шагом 0,02° на настольном дифрактометре «Proto AXRD» (Proto Manufacturing, Канада) с использованием CuK_α-излучения с накоплением в точке 2 с.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH — Surface Analysis and Computer Technology, Германия) с полусферическим энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD9 (SPECS GmbH) при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_α анода рентгеновской трубки (1253,6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 10 эВ для спектров высокого разрешения. Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Максимум спектра C 1s (285,0 эВ) углеводородных загрязнений был использован для коррекции электростатической подзарядки. Спектры высокого разрешения после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали дублетами асимметричной Гаусс-Лоренцевской формы.

Содержание ионов никеля и кобальта в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «AAnalyst-400» (Perkin Elmer, США).

Результаты исследования и их обсуждение

Процесс восстановления солей никеля и кобальта гидратом гидразина, как было показано ранее [17], термодинамически разрешен и может быть представлен следующими уравнениями:

$$2CoCl_2 \cdot 6H_2O + N_2H_4 \cdot H_2O + 4NaOH = \\ = 2Co + 4NaCl + N_2 + 17H_2O, \quad (1)$$

$$2NiCl_2 \cdot 6H_2O + N_2H_4 \cdot H_2O + 4NaOH = \\ = 2Ni + 4NaCl + N_2 + 17H_2O. \quad (2)$$

Согласно предположению, выдвинутому в работах [18; 22], восстановление никеля и кобальта протекает через стадию образования гидразиновых комплексов соответствующих металлов, которые достаточно устойчивы при нормальных условиях, и поэтому осаждение до металлического состояния происходит при повышенных температурах.

Несмотря на использование закрытых систем, для количественного протекания процессов (1) и (2) необходим избыток восстановителя порядка 20 % от стехиометрического. Это связано с возможностью протекания процесса окисления восстановителя кислородом, содержащимся в газовой фазе автоклава, ввиду его неполного удаления, а также кислородом, растворенным в жидкой фазе.

Нами установлено, что в аммиачно-щелочных средах восстановление никеля и кобальта при температуре 110 °С завершается в течение 1 ч, в то время как, согласно данным [18], выделения металлического кобальта ниже $t = 120$ °С не происходит.

Установлено, что в гидротермальных условиях в закрытой системе при $t = 110$ °С глубина осаждения металлического кобальта составляет не менее 95 % при 20 %-ном избытке гидрата гидразина от стехиометрического. При 50 %-ном избытке восстановителя концентрация ионов кобальта в растворе после осаждения металлов, согласно атомно-абсорбционной спектроскопии, составляет менее <0,1 мг/л.

Аналогичная ситуация характерна и для процесса восстановления хлорида никеля (2). Увеличение температуры синтеза не приводит к количественным изменениям выхода продукта, однако оказывает некоторое влияние на структурные характеристики порошков (см. таблицу). Удельная поверхность кобальта, синтезированного при $t = 155$ °С, практически в 2 раза выше, чем для материала, полученного при $t = 110$ °С. В случае никеля ситуация аналогична: площади поверхности порошков, синтезированных при температурах 110 и 155 °С, отличаются примерно в 2 раза. По всей видимости, данный факт связан с формированием большого числа зародышей при более высокой температуре вследствие увеличения скорости восстановления. Такая ситуация рассмотрена в работе [23] при получении наночастиц благородных металлов для каталитических процессов.

Удельные поверхности порошков никеля и кобальта

Specific surfaces of nickel and cobalt powders

№ образца	Металл	t, °С	$S_{пов}$, м^2/г
1	Co	110	5,1
2		125	5,8
3		140	6,5
4		155	8,0
5	Ni	110	10,2
6		125	15,1
7		140	21,3
8		155	21,6

По данным рентгенофазового анализа осадков, материал представлен одной фазой соответствующего металла (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах кобальта присутствуют рефлексы металла (JCPDS 05-0727) в характерной для рассматриваемого температурного диапазона ГПУ-модификации с параметрами $a = 0{,}25031$ нм и $c = 0{,}40605$ нм. При этом в работе [18] указано, что из щелочных сред формируется кобальт в метастабильной ГЦК-решетке. Никель, в отличие от кобальта, формируется с ГЦК-решеткой с параметром ячейки $a = 0{,}35240$ нм. На рентгеновских дифрактограммах присутствуют уширения пиков, одной из причин которых может быть дисперсность материала.

Отметим, что в результате протекания реакций (1) и (2) кобальт и никель образуются в устойчивых в этих температурных диапазонах модификациях —ГПУ и ГЦК соответственно.

Электронно-микроскопические исследования показали, что кобальт при восстановлении образует фрактальные структуры с размерами до

10 мкм (рис. 2). При большем увеличении становится заметно, что фрактальные агломераты состоят из пластинчатых частиц, в том числе и правильной шестиугольной формы, с латеральным размером ~500 нм и толщиной около 50 нм. Согласно рентгеноспектральному анализу (рис. 2), материал состоит из кобальта (94—98 ат.% в разных точках) и кислорода (2—6 ат.%), что может говорить о наличии на поверхности окисленных форм металла, по всей видимости, в аморфном состоянии.

Морфология никеля (рис. 3), согласно данным сканирующей электронной микроскопии, кардинально отличается: частицы имеют форму, близкую к сферической, и агломерированы в цепочечные структуры. Более детально цепочечная структура становится различима при большем увеличении (рис. 4). Материал представлен, согласно рентгеноспектральному анализу, никелем (97—100 ат.% в разных точках) и незначительным (до 3 ат.%) содержанием кислорода.

Оценить количество окисленных продуктов, образующихся на поверхности металлического никеля и кобальта в слое до ~5 нм, позволяет рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах (рис. 5, *а*, *б*) отчетливо прослеживаются ли-

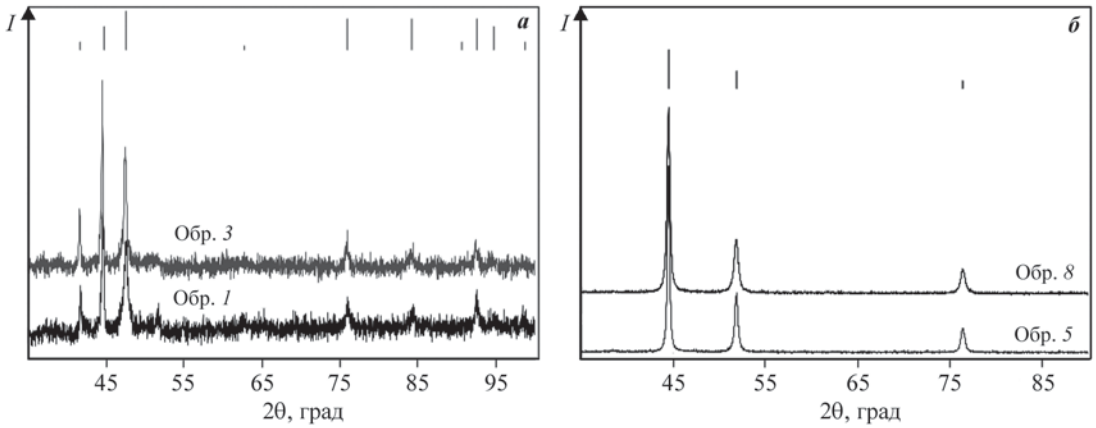

Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков кобальта (***а***) и никеля (***б***) (см. таблицу)
Сверху показаны штрих-диаграммы кобальта JCPDS 05-0727 (P63/mmc, a = 0,25031, c = 0,40605 нм) и никеля JCPDS 65-2865 (ГЦК, a = 0,35240)

Fig. 1. Fragments of *X*-ray diffractograms of cobalt (***а***) and nickel (***б***) powders (see the table)
The stick diagrams of cobalt JCPDS 05-0727 (P63/mmc, a = 0.25031, c = 0.40605 nm) and nickel JCPDS 65-2865 (FCC, a = 0.35240 nm) are shown above

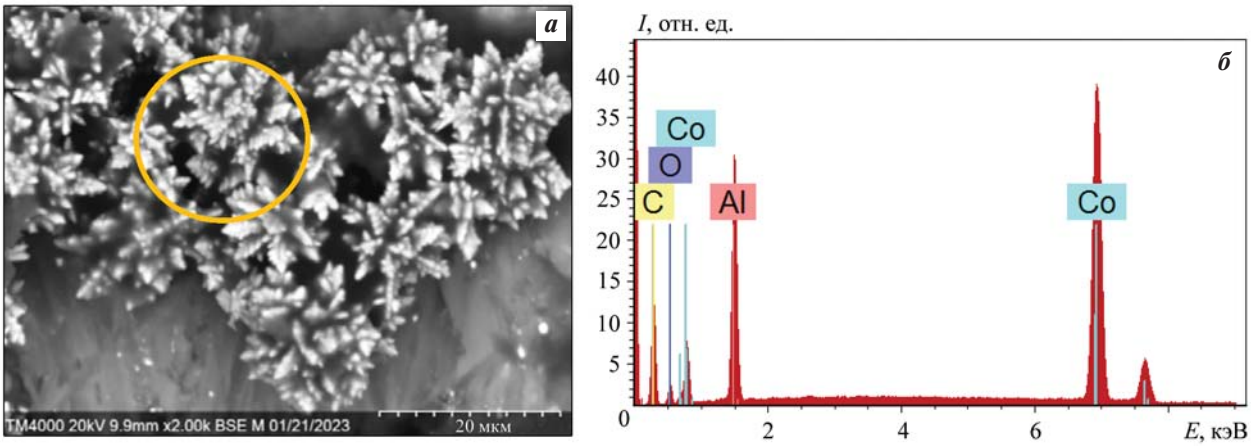

Рис. 2. СЭМ-изображение (***а***) и энергодисперсионный спектр по отображаемой области (***б***) для кобальта (обр. *3*, см. таблицу)

Fig. 2. SEM image (***а***) and energy dispersive spectrum for the imaged area (***б***) for cobalt (specimen *3*, see the table)

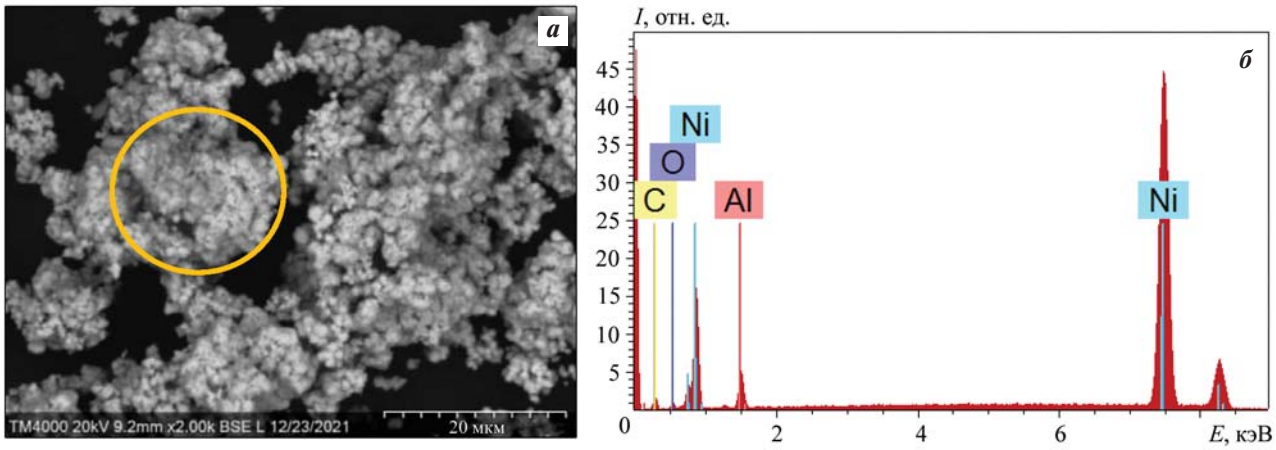

Рис. 3. СЭМ-изображение (***а***) и энергодисперсионный спектр по отображаемой области (***б***) для никеля (обр. *7*, см. таблицу)

Fig. 3. SEM image (***а***) and energy dispersive spectrum for the imaged area (***б***) for nickel (specimen *7*, see the table)

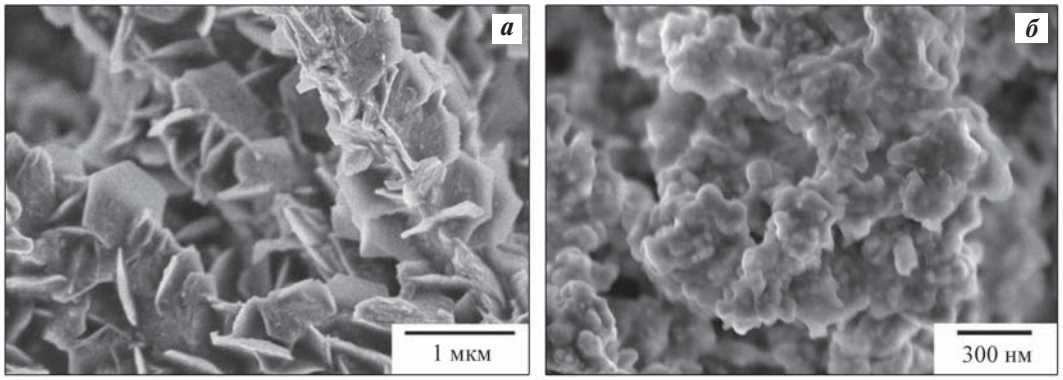

Рис. 4. СЭМ-изображения кобальта (***а***, обр. *3*) и никеля (***б***, обр. *7*)

Fig. 4. SEM image of cobalt (***а***, specimen *3*) and nickel (***б***, specimen *7*)

нии 1S кислорода и углерода, линии 2p кобальта и никеля соответственно. Спектры высокого разрешения были разложены (рис. 5, *в*) с использованием параметров и формы линий, представленных в работе [24]. При разложении были выделены компоненты с энергиями 780 эВ и более, отвечающие окисленным формам Co(II), и компонента, отвечающая металлическому кобальту (778,1 эВ). Расчеты показали, что на поверхности суммарная доля окисленных форм кобальта составляет около 98 ат.%. Сканированная в узком диапазоне $2p_{3/2}$ линия никеля (рис. 5, *г*) может быть разложена на 8 компонент [24]. Пик при E = 852,9 эВ отвечает металлическому никелю, остальные компоненты соответствуют мультиплетному набору Ni(II)—OH [25]. Согласно расчетам, доля металлического никеля на поверхности составляет 25 ат.%.

Выводы

1. Отработана унифицированная, экологически безопасная методика получения дисперсных металлических порошков кобальта и никеля.

2. Установлено, что в автоклавных гидротермальных условиях кобальт и никель количественно восстанавливаются из аммиачно-щелочных растворов их солей гидратом гидразина, взятым с 50 %-ным избытком от стехиометрического соотношения.

3. Согласно данным РФА, кобальт формируется в ГПУ-, а никель в ГЦК-решетке, другие фазы не регистрируются.

4. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что поверхность материалов покрыта окисленными формами металлов.

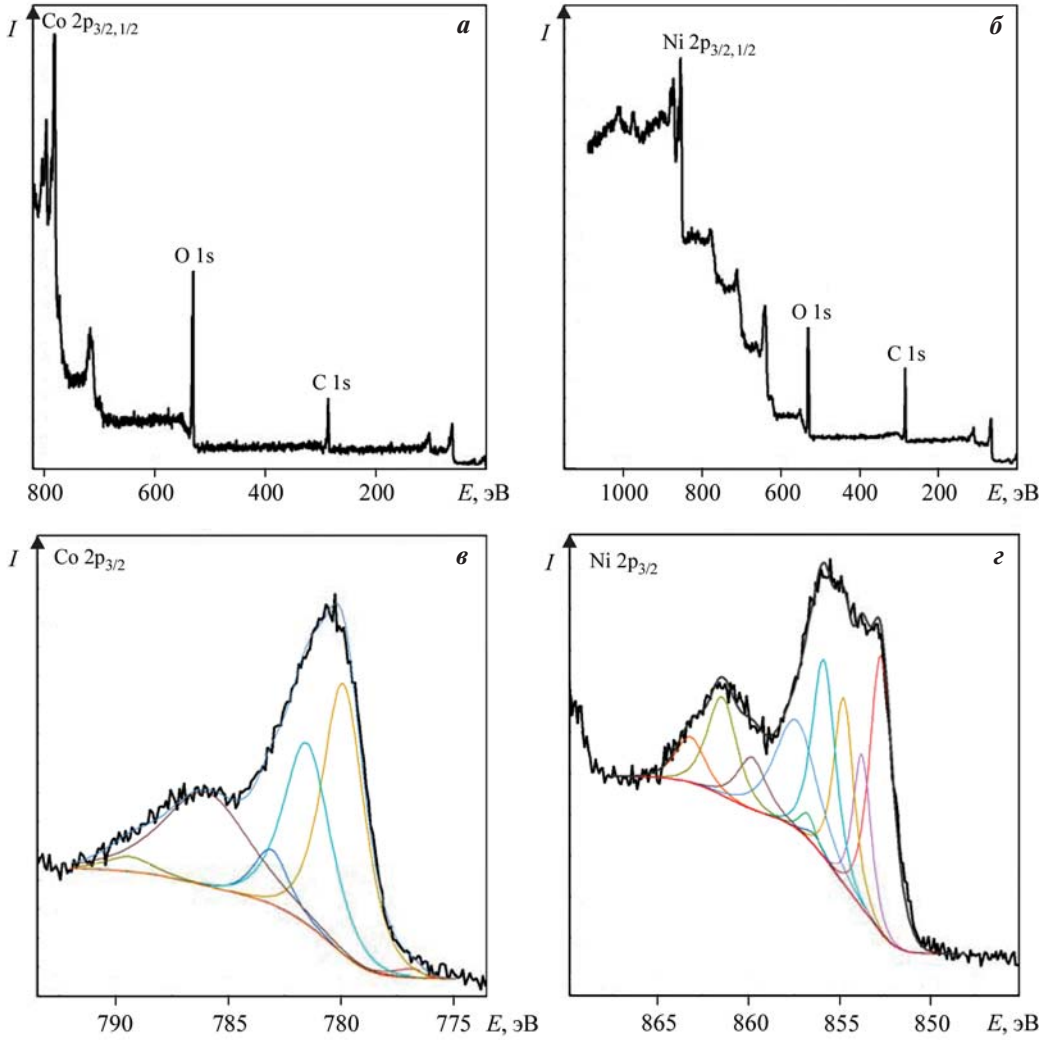

Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры после травления ионами аргона в течение 3 мин – обзорные для кобальта (***а***) и никеля (***б***), а также спектры высокого разрешения линий Co $2p_{3/2}$ (***в***, обр. *3*) и Ni $2p_{3/2}$ (***г***, обр. *7*)

Fig. 5. *X*-ray photoelectron spectra after etching with argon ions for 3 min – panoramic spectra for cobalt (***а***) and nickel (***б***) and high-resolution spectra of Co $2p_{3/2}$ (***в***, specimen *3*) and Ni $2p_{3/2}$ (***г***, specimen *7*) lines

5. Установлено, что с ростом температуры от 110 до 150 °С удельная площадь поверхности никеля увеличивается в 2 раза, а кобальта — в 1,6 раза.

Список литературы/References

1. Большакова О.В., Большаков С.В., Белоусова Н.В., Синько А.В. Изучение кинетики процесса цементации меди активным никелевым порошком. *Цветные металлы.* 2018;6:77—83. https://doi.org/10.17580/tsm.2018.06.11
Bolshakova O.V., Bolshakov S.V., Belousova N.V., Sinko A.V. Variations in cemenation reactions for different active Ni powders. *Tsvetnye Metally.* 2018;6:77—83. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2018.06.11
2. Yin W., Alekseeva M.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. Heeres H.J. Catalytic hydrotreatment of the pyrolytic sugar and pyrolytic lignin fractions of fast pyrolysis liquids using nickel based catalysts. *Energies.* 2020;13(1):285. https://doi.org/10.3390/en13010285
3. Lapidus A.L., Tsapkina M.V., Krylova A.Yu., Tonkonogov B.P. Bimetallic cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2. *Russian Chemical Reviews.* 2005;74(6): 577—58. https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH001170
4. Li W., Hao J., Liu W., Mu S. Electrodeposition of nano Ni—Co alloy with (220) preferred orientation from choline chloride-urea: Electrochemical behavior and nucleation mechanism. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021;853(5): 157158. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157158

5. Gürmen S., Stopić S., Friedrich B. Synthesis of nano-sized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis materials. *Research Bulletin*. 2006;41(10):1882. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.006
6. Khokhlacheva N.M., Lyushinskii A.V., Paderno V.N., Khokhlacheva T.G., Gryunval'd M.P., Bel'chikova M.E. Preparation of the mixtures of ultrafine powders of nickel, cobalt, and copper. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1992;31(7):555—558. https://doi.org/10.1007/BF00793429
7. Zakharov Yu.A., Eremenko N.K., Dodonov V.G., Obraztsova I.I., Eremenko A.N. Synthesis and properties of Co/Au and Ni/Au nanoparticles with core/shell structure. *Chemistry for Sustainable Development*. 2015;2:177—182. https://doi.org/10.15372/KhUR20150212
8. Huang Z., Liu F., Makuza B., Yu D., Guo X., Tian Q. Metal reclamation from spent lithium-ion battery cathode materials: directional conversion of metals based on hydrogen reduction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2022;10(2):756—765. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.1c05721
9. Kang J., Zhang H., Duan X., Sun H., Tan X., Liu S., Wang S. Magnetic Ni—Co alloy encapsulated N-doped carbon nanotubes for catalytic membrane degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2019;362:251—261. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.035
10. Нгуен Т.Х. Исследование кинетики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением в изотермических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(1):49—56. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56
Nguyen T.H. Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021;27(1):49—56. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56
11. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. Solovyov L.A., Zhyzhaev A.M., Zharkov S. M., Mikhlin Y.L. Formation of bimetallic Au—Pd and Au—Pt nanoparticles under hydrothermal conditions and microwave irradiation. *Langmuir*. 2011;27:11697—11703. https://doi.org/10.1021/la202686x
12. Brenner A., Riddell G.E. Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1947;39:385—395.
13. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N., Kolmykov R.P., Rostovtsev G.A., Vasiljeva O.V., Zyuzyukina E.N., Ivanov A.V., Prosvirin I.P. Nanosize powders of transition metals binary systems. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012;345:012024. https://doi:10.1088/1742-6596/345/1/012024
14. Соловьева А.Ю., Еременко Н.К., Образцова И.И., Еременко А.Н., Губин С.П. Синтез и оптические свойства биметаллических наночастиц ядро—оболочка Fe@Au, Ni@Au. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(4):416—420. https://doi.org/10.1134/S0036023618040204
Solov'eva A.Yu., Eremenko N.K., Obraztsova I.I., Eremenko A.N., Gubin S.P., Synthesis and optical properties of Fe@Au, Ni@Au bimetallic core—shell nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(4):444—448. https://doi.org/10.1134/S0036023618040204
15. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Korchuganova K.A., Russakov D.M., Kolmykov R.P. Influence of NicoreAushell nanoparticles' morphology on their magnetic properties. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(1):1008—1019. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897
16. Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.Ю., Шундрина И.К., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. Синтез наночастиц никеля восстановлением его солей модифицированным полиольным методом в присутствии полиакрилатов натрия с различной молекулярной массой. *Журнал общей химии*. 2018:88(2):311—318. https://doi.org/10.1134/S1070363218020160
Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'ev A.M. Shundrina I.K., Yukhin Yu.M. Lyakhov N.Z. Synthesis of nickel nanoparticles by the reduction of its salts using the modified polyol method in the presence of sodium polyacrylates with various molecular weights. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018;88(2):288—294. https://doi.org/10.1134/S1070363218020160
17. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Белоусова Н.В., Зеер Г.М., Романченко А.С. Автоклавный синтез высокодисперсных порошков никеля. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10):1380—1386. https://doi.org/ 10.31857/S0044457X21100032
Belousov O.V., Borisov R.V., Romanchenko A.S., Belousova N.V., Zeer G.M. Autoclave synthesis of finely divided nickel powders. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10):1463—1468. https://doi.org/ 10.31857/S0044457X21100032
18. Li Y.D., Li L.Q., Liao H.W., Wang H.R. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel—cobalt and nickel—copper alloys by hydrothermal reduction. *Journal of Materials Chemistry*. 1999;9:2675—2677. https://doi.org/10.1039/A904686K
19. Lapsina P., Popova A., Vladimirov A., Kagakin E., Sachkov V. Effect of synthesis conditions on size characteristics of nickel and cobalt nanostructured powders. *Key Engineering Materials*. 2016;683:181—186. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.181

20. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Акименко А.А. Автоклавное растворение платиновых металлов в солянокислых окислительных средах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(5):50—57. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-50-57
Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Akimenko A.A. Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62:668—674. https://doi.org/10.3103/S1067821221060043
21. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Растворение порошков металлического иридия в кислых окислительных средах. *Цветные металлы*. 2022;8:40—45. https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05
Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V. Dissolution of metallic iridium powders in hydrochloric acid oxidizing media. *Tsvetnye Metally*. 2022;(8):40—45. (In Russ). https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05
22. Li Y.D., Li C.W., Wang H.R., Li L. Q., Qian Y.T. Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction. *Materials Chemistry and Physics*. 1999;59(1):88—90. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00015-2
23. Xia X., Xie S., Liu M., Pen, H.C., Lu N., Wang J., Kim M.J., Xia Y. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013;110:6669—6673. https://doi.org/10.1073/pnas.1222109110
24. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gerson A.R., Smart R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*. 2011;257(7):2717—2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
25. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2012;185(5-7): 159—166. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.008

Информация об авторах

Наталья Викторовна Белоусова – д.х.н., проф., заведующая кафедрой металлургии цветных металлов Сибирского федерального университета (СФУ).
https://orcid.org/0000-0002-1355-7399
E-mail: netmamba@mail.ru

Олег Владиславович Белоусов – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН), профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ.
https://orcid.org/0000-0001-7778-5393
E-mail: ov_bel@icct.ru

Роман Владимирович Борисов – к.х.н., научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ.
https://orcid.org/0000-0002-6137-0975
E-mail: roma_boris@list.ru

Анатолий Михайлович Жижаев – к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов ИХХТ СО РАН.
https://orcid.org/0000-0002-1447-4050
E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Евгений Владимирович Томашевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН.
https://orcid.org/0000-0003-0273-3200
E-mail: yetomash@gmail.com

Information about the authors

Natalia V. Belousova – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Siberian Federal University (SFU).
https://orcid.org/0000-0002-1355-7399
E-mail: netmamba@mail.ru

Oleg V. Belousov – Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes, Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Sibirian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS), Professor of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals of SFU.
https://orcid.org/0000-0001-7778-5393
E-mail: ov_bel@icct.ru

Roman V. Borisov – Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes of ICCT SB RAS, Associate Professor of the Department of Mineral Processing of SFU.
https://orcid.org/0000-0002-6137-0975
E-mail: roma_boris@list.ru

Anatoly M. Zhizhaev – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Research Methods of Materials of ICCT SB RAS.
https://orcid.org/0000-0002-1447-4050
E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Yevgeny V. Tomashevich – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes of ICCT SB RAS.
https://orcid.org/0000-0003-0273-3200
Email: yetomash@gmail.com

Вклад авторов

Н.В. Белоусова– определение цели работы, написание статьи.

О.В. Белоусов – разработка методики, написание статьи.

Р.В. Борисов – проведение рентгенофазового анализа, подготовка графического материала, написание статьи.

А.М. Жижаев – участие в обсуждении результатов, проведение электронно-микроскопических исследований.

Е.В. Томашевич – проведение исследований методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Contribution of the authors

N.V. Belousova – conceptualization, article writing.

O.V. Belousov – methodology development, article writing.

R.V. Borisov – *X*-ray phase analysis, graphic material preparation, article writing.

A.M. Zhizhaev – participation in result discussion, electron microscopic studies.

Ye.V. Tomashevich – *X*-ray photoelectron spectroscopy research.

Статья поступила в редакцию 03.05.2023, доработана 21.08.2023, подписана в печать 23.08.2023
The article was submitted 03.05.2023, revised 21.08.2023, accepted for publication 23.08.2023

УДК 669.849 : 669.018.44 : 669.24
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33

Научная статья
Research article

Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов

И.Е. Тарганов, М.А. Солодовников, И.Д. Трошкина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

✉ Ирина Дмитриевна Трошкина (troshkina.i.d@muctr.ru)

Аннотация: В агитационном режиме исследована возможность окислительного выщелачивания рения в присутствии соляной кислоты из отходов механической обработки (шлифотходов) изделий из Re-содержащего жаропрочного сплава ЖС-32ВИ на основе никеля. Использовали фракцию шлифотходов –0,071 мм с наибольшим выходом (49,2 мас.%). Процесс извлечения рения осуществляли в двух вариантах: в первом – шлифотходы контактировали с раствором соляной кислоты при температуре ~100 °С, после охлаждения раствора выщелачивания в него добавляли раствор пероксида водорода; во втором – выщелачивание проводили с применением раствора соляной кислоты с порционным добавлением раствора пероксида водорода. Наибольшее значение степени извлечения рения (91,0 %) наблюдалось при выщелачивании в первом варианте, начальная концентрация соляной кислоты составила 8 М, мольное соотношение добавляемых реагентов – $\nu(HCl) : \nu(H_2O_2) = 2,7 : 1,0$. Была изучена кинетика выщелачивания никеля раствором соляной кислоты (6 М) при температуре 70 °С и соотношении фаз шлифотход : раствор, равном 1 г : 50 мл. Анализ обработки кинетических данных с использованием моделей «сжимающейся сферы», Гинстлинга–Броунштейна и Казеева–Ерофеева позволяет утверждать, что процесс выщелачивания никеля протекает в кинетической области. Исследована кинетика выщелачивания рения из твердого остатка солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов. Применение для обработки данных тех же кинетических моделей позволяет выделить диффузию пероксида водорода в ренийсодержащем твердом остатке как лимитирующую стадию.

Ключевые слова: рений, никель, суперсплавы, шлифотходы, выщелачивание, соляная кислота, окислитель, кинетика.

Для цитирования: Тарганов И.Е., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):25–33.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33

Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys

I.E. Targanov, M.A. Solodovnikov, I.D. Troshkina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9 Miusskaya Sq., Moscow, 125047, Russia

✉ Irina D. Troshkina (troshkina.i.d@muctr.ru)

Abstract: The study investigated the feasibility of oxidative leaching rhenium in the presence of hydrochloric acid from machining waste (grinding waste) derived from products made of ZhS-32VI, a nickel-based heat-resistant alloy containing rhenium. This was achieved through agitation leaching process. The grinding waste fraction size of –0.071 mm, which accounted for the highest yield (49.2 wt.%), was utilized in the experiments. The rhenium leaching process was conducted in two variations: in the first option, grinding waste was mixed with a hydrochloric acid solution at ~100 °C, followed by the addition of hydrogen peroxide to the leaching solution after it had cooled; in the second option, leaching was performed using a hydrochloric acid solution with the gradual addition of hydrogen peroxide solution. The highest degree of rhenium leaching (91.0 %) was achieved in the first option. In this case, the initial concentration of hydrochloric acid was 8 M, and the

© 2023 г. И.Е. Тарганов, М.А. Солодовников, И.Д. Трошкина

molar ratio of the added reagents was ν(HCl): ν(H_2O_2) = 2.7 : 1.0. The kinetics of nickel leaching using a 6 M hydrochloric acid solution at 70 °C, with a solid-to-liquid phase ratio of 1 g : 50 ml, was also examined. The analysis of the kinetic data, processed using the "contracting sphere," Ginstling–Brounshtein, and Kazeev–Erofeev models, indicates that the nickel leaching process occurs within the kinetic region. Additionally, the kinetics of rhenium leaching from the solid residue obtained after the hydrochloric acid leaching of nickel from grinding waste was investigated. Employing the same kinetic models to analyze the data, it was determined that the limiting stage of this process involves the diffusion of hydrogen peroxide within the rhenium-containing solid residue.

Keywords: rhenium, nickel, superalloys, grinding waste, leaching, hydrochloric acid, oxidizing agent, kinetics.

For citation: Targanov I.E., Solodovnikov M.A., Troshkina I.D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):25–33. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33

Введение

Ежегодно растущая мировая потребность в материалах высоких технологий, к которым относятся редкие элементы, определяет актуальность переработки вторичного сырья. Одним из таких элементов является рений. Из первичного сырья рений извлекают исключительно попутно [1; 2]. Основными природными источниками рения являются сульфидные молибденовые и медные руды, полиметалльные урановые руды и фумарольные газы вулкана Кудрявый на о. Итуруп [3]. Сроки истощения запасов рения сравнимы с таковыми для других цветных и редких металлов, ресурсы которых будут исчерпаны в ближайшие 100—110 лет [2], что делает актуальным необходимость разработки и усовершенствования технологий рециклинга рения.

Потребность рения в России, по прогнозам [4], составит 20 и 35 т/год к 2032 и 2064 гг. соответственно.

Основное потребление рения (78 %) приходится на изготовление суперсплавов для создания авиационных реактивных двигателей и турбин для выработки электроэнергии, в которых рений — важный легирующий элемент [5; 6]. Суперсплавы на основе никеля обладают высокой стойкостью к окислению и большой механической прочностью. Значительное улучшение механических свойств суперсплавов на основе никеля при высоких температурах достигнуто за счет управления структурой материала путем легирования такими элементами, как рений, рутений и гафний [7; 8]. Именно добавление Re в состав суперсплавов создает эффект твердорастворного упрочнения матрицы и повышения жаропрочности. При этом, однако, стоимость рения, добавляемого, например, в сплав CMSX-4 в количестве 3 мас.%, составляет около 60 % от общей стоимости сплава [9; 10].

В основном используются монокристаллические ренийсодержащие суперсплавы на основе никеля [6; 10—12].

Общее количество отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов, в основном лома деталей газотурбинных двигателей, в РФ оценивалось в 25—35 т/год (2012 г.) [13]. Если принять содержание рения в отходах 3 %, то количество рения в них составляет 0,75—1,0 т/год.

Существующие технологии переработки отходов жаропрочных сплавов на никелевой основе можно разделить на две группы: пирометаллургические и гидрометаллургические [6; 14; 15]. Пирометаллургические технологии используют метод прямой переплавки отходов, а также окислительно-термические методы [16]; гидрометаллургические — электрохимический метод (анодное растворение) [12; 17] и методы, основанные на разложении отходов в растворах кислот. Выбор технологии переработки обусловлен типом сырья (кусковые детали или отходы их механической обработки — шлифотходы), а также наличием специального оборудования (вакуумных печей, электролизеров и т.д.).

Методы, основанные на разложении отходов растворами кислот, могут включать как удаление основы сплава, так и прямое окислительное выщелачивание с переводом рения в раствор. В качестве выщелачивающего агента для извлечения рения в присутствии окислителя могут быть использованы минеральные кислоты и их смеси. Достаточно эффективна азотнокислая переработка многокомпонентных сплавов [14], однако присутствие нитрат-ионов в растворах затрудняет дальнейшее сорбционное извлечение рения. В работе [18] выщелачивание рения проводили «царской водкой». При использовании серной кислоты возможно выщелачивание основы отходов — никеля [19] — с последующим добавлением окислителя для выделения рения или применяют смесь серной кислоты с окислителем (пероксидом водорода) для прямого извлечения рения [14].

Большое содержание в шлифотходах никеля и кобальта — ценных цветных металлов — обуслов-

ливает выбор солянокислого выщелачивания при их комплексной переработке, поскольку в хлоридных средах возможно осуществить разделение этих близких по химическим свойствам элементов, используя меньшее количество операций для подготовки раствора выщелачивания [20].

Цель настоящей работы — установление закономерностей окислительного выщелачивания рения растворами соляной кислоты из шлифотходов ренийсодержащего суперсплава на основе никеля.

Методика исследований

Объектом исследования в настоящей работе являлись шлифотходы суперсплава ЖС32-ВИ следующего элементного состава, мас.%: 1,5 Re; 9,0 Co; 8,5 W; 5,9 Al; 4,9 Cr; 4,0 Ta; 1,6 Nb; 1,0 Mo; 0,15 C; 0,02 B; 0,025 Ce, 60,0 Ni. Их фракционный состав представлен в табл. 1.

Была использована фракция шлифотходов (–0,071 мм) с наибольшей массовой долей (49,2 мас.%) (см. табл. 1).

Большая удельная поверхность шлифотходов наименьшего класса крупности, имеющего бóльший массовый выход, предпочтительна для выбора гидрометаллургического метода переработки, в том числе основанного на разложении отходов растворами соляной кислоты в присутствии окислителя — 30 %-ного раствора H_2O_2.

Для уменьшения трения, отвода тепла и удаления отходов шлифования, при обработке заготовок применяют различные смазочно-охлаждающие жидкости. Поскольку шлифотходы могут быть загрязнены остатками этих жидкостей, в составе которых возможны гликоль, минеральные масла, смазочные присадки, поверхностно-активные вещества, а также ингибиторы коррозии, и ветошью [21], то перед проведением экспериментов шлифотходы ренийсодержащих суперсплавов очищали путем промывки горячей водой (~90 °C) с последующей сушкой.

Таблица 1. **Фракционный состав шлифотходов суперсплава ЖС32-ВИ**

Table 1. Particle size distribution of grinding waste of ZhS32-VI superalloy

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

Навеску шлифотхода контактировали с раствором соляной кислоты при различных соотношениях фаз твердое : жидкое в диапазоне 1 : 50÷100 (г : мл) в агитационном режиме. Скорость перемешивания 200 мин$^{-1}$ была выбрана с учетом того, чтобы частицы шлифотходов находились во взвешенном состоянии и интенсивно перемешивались при сохранении обтекания их раствором. В зависимости от эксперимента реакционную массу подогревали и выщелачивали при температуре 100 °C в течение 60 мин. После охлаждения реакционной массы в нее порционно добавляли раствор пероксида водорода (*I*). Экспериментальная установка выщелачивания включала колбоподогреватель с установленной в нем трехгорлой колбой с обратным холодильником; перемешивание осуществлялось верхнеприводной мешалкой.

При проведении экспериментов без нагрева и во избежание самопроизвольного разогрева и возможного разложения пероксида водорода процесс проводили в принудительно охлаждаемой проточной водой термостатируемой ячейке с рубашкой. В охлаждаемую реакционную массу окислитель добавляли порционно, через каждый час проведения эксперимента (*II*). Процесс осуществляли при скорости перемешивания 200 мин$^{-1}$. Через определенные промежутки времени проведения эксперимента производили отбор проб раствора и их анализ на содержание рения фотометрическим методом с использованием роданида аммония. Концентрация соляной кислоты (с избытком не менее 30 %) была подобрана с учетом теоретического расчета по уравнениям реакций расходуемой на растворение составляющих сплав металлов кислоты с теми компонентами сплава, которые, по литературным данным, реагируют с ней.

Кинетику выщелачивания никеля из шлифотходов раствором соляной кислоты изучали в агитационном режиме в термостатируемом реакторе в течение 15 ч при температуре 70 °C. Навеску шлифотходов контактировали с раствором соляной кислоты (6М) при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 50 (г : мл). Через определенные промежутки времени проводили отбор проб раствора и анализировали на содержание Ni титриметрическим методом с использованием трилона Б.

Кинетику выщелачивания рения из концентрата, образующегося после удаления никеля из отходов, раствором соляной кислоты и пероксида водорода изучали в агитационном режиме в принудительно охлаждаемой проточной водой термостатируемой ячейке. Навеску рениевого концентрата контактировали с раствором соляной кислоты с начальной концентрацией 2М при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 250 (г : мл). Окислитель добавляли порциями по 1 мл каждые 30 мин. Через определенные промежутки времени проводили отбор проб раствора и анализировали их на содержание Re.

Степень насыщения раствора рением (никелем) — $\alpha_{(Me)}$ — вычисляли по уравнению

$$\alpha_{(Me)} = C_{(Me)}V_{р\text{-}ра}/(\omega_{(Me)}m_{нав}),$$

где $C_{(Me)}$ — концентрация металла (рения или никеля) в текущий момент времени, г/л; $V_{р\text{-}ра}$ — объем раствора, л; $\omega_{(Me)}$ — массовая доля металла (рения или никеля) в шлифотходах; $m_{нав}$ — масса навески, г.

Результаты и их обсуждение

Металлический рений реагирует с пероксидом водорода с образованием рениевой кислоты по реакции

$$2Re + 7H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4 + 6H_2O.$$

В предварительных экспериментах было установлено, что без удаления никеля — основы суперсплава — количественно извлечь рений в раствор только раствором пероксида водорода не представляется возможным.

В табл. 2 приведены данные по окислительному выщелачиванию рения из предварительно промытых шлифотходов ренийсодержащего суперсплава в растворах соляной кислоты с использованием пероксида водорода в качестве окислителя при различных методах и условиях выщелачивания.

Наибольшее значение степени извлечения рения наблюдается при нагреве отходов в растворе кислоты с добавлением окислителя после охлаждения смеси до комнатной температуры. По-видимому, удаление основной массы сплава предварительным нагревом в растворах соляной кислоты до 100 °С в течение 1 ч позволяет облегчить доступ окислителя к рению в сплаве.

Увеличение концентрации раствора соляной кислоты с 6М до 8М при предварительном нагреве и выдержке раствора выщелачивания приводит к росту степени извлечения рения на 7,5 % при последующем добавлении окислителя.

Зависимость степени выщелачивания никеля — основы суперсплава — от времени раствором соляной кислоты (6М) при температуре 70 °С представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, равновесие наступает через ~600 мин.

Для определения лимитирующей стадии процесса выщелачивания никеля раствором со-

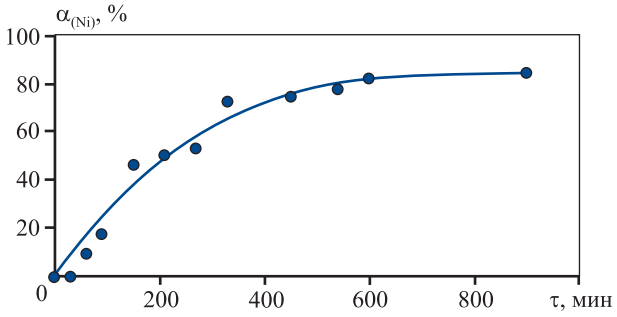

Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания никеля солянокислым раствором (6М) при температуре 70 °С от времени

Fig. 1. Temporal variation in nickel leaching using a 6M hydrochloric acid solution at 70 °C

Таблица 2. **Солянокислое окислительное выщелачивание рения**

Table 2. Hydrochloric acid oxidative leaching of rhenium

Начальная концентрация HCl	Условие проведения	Мольное соотношение $\nu(HCl) : \nu(H_2O_2)$	Соотношение фаз, г : мл	$\alpha_{(Re)}$, %
8М	*I*	2,7 : 1,0	1 : 130	91,0
6М	*I*	2,0 : 1,0	1 : 130	83,5
6М	*I*	1,4 : 1,0	1 : 50	71,4
6М	*II*	2,4 : 1,0	1 : 100	68,5
8М	*II*	6,6 : 1,0	1 : 50	47,0

Таблица 3. **Кинетические характеристики солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов, полученные при использовании различных моделей**

Table 3. Kinetic characteristics of hydrochloric acid leaching of nickel from grinding waste obtained using various models

Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гинстлинга–Броунштейна		Уравнение Казеева–Ерофеева	
$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$		$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau$		$\ln[-\ln(1-\alpha)]=n\ln\tau+\ln k_\tau$	
$k\cdot10^4$, мин$^{-1}$	R^2	$k\cdot10^4$, мин$^{-1}$	R^2	n	R^2
8	0,933	3	0,883	1,56	0,849

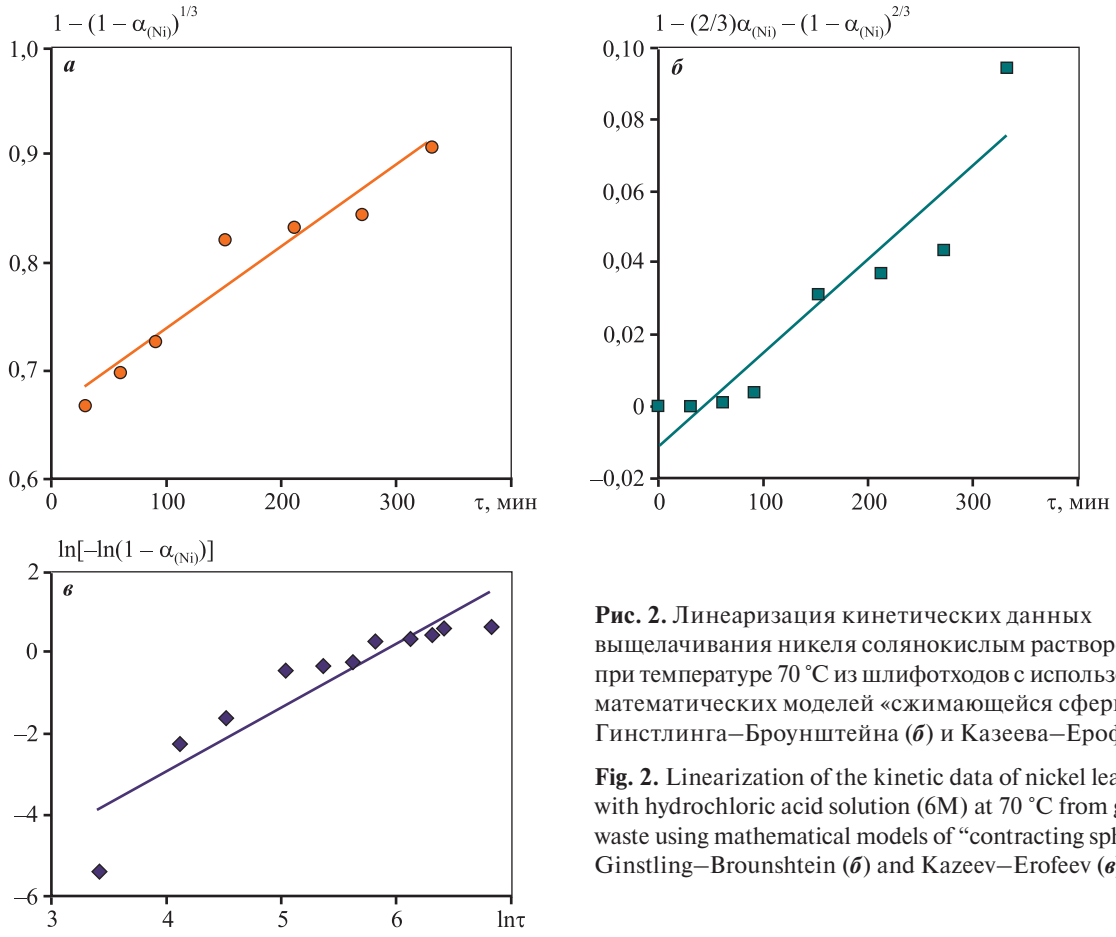

Рис. 2. Линеаризация кинетических данных выщелачивания никеля солянокислым раствором (6М) при температуре 70 °С из шлифотходов с использованием математических моделей «сжимающейся сферы» (***а***), Гинстлинга–Броунштейна (***б***) и Казеева–Ерофеева (***в***)

Fig. 2. Linearization of the kinetic data of nickel leaching with hydrochloric acid solution (6M) at 70 °C from grinding waste using mathematical models of "contracting sphere" (***a***), Ginstling–Brounshtein (***б***) and Kazeev–Erofeev (***в***)

ляной кислоты кинетические данные были обработаны с привлечением кинетических и диффузионных математических моделей (рис. 2, табл. 3).

Модель «сжимающейся сферы», так называемое уравнение Грея—Веддингтона [22], описывает процессы, когда реакция протекает на поверхности сферического твердого тела, которое теряет массу и уменьшается в размере в ходе реакции, с образованием нерастворенного пористого слоя продукта. Это уравнение хорошо применимо для процессов, протекающих в кинетической области реагирования, и имеет вид

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

где α — степень извлечения, доля; k — константа скорости реакции, мин$^{-1}$; τ — время, мин.

В случае образования плотного непористого слоя продукта используют уравнение Гинстлинга—Броунштейна [20, 22]:

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

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

$$\alpha = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (3)$$

где K и n — кинетические параметры. Это уравнение представляет собой функцию вероятности степени превращения, как в топохимических реакциях, так и в реакциях иной природы.

В дважды логарифмированном виде уравнение (3) линеаризуется:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n\ln\tau + \ln k_\tau. \quad (4)$$

Исходя из результатов математической обработки кинетических данных выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов можно сделать вывод о том, что более адекватно данные линеаризуются по уравнению «сжимающейся сферы». Анализ математической обработки кинетических данных по уравнению Казеева—Ерофеева позволил определить значение показателя n = 1,56, что указывает на протекание процесса выщелачивания никеля в кинетической области реагирования.

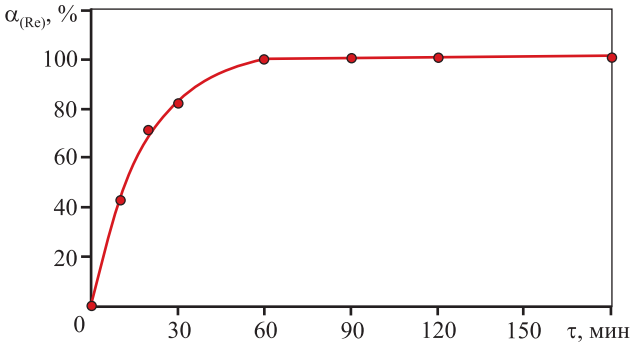

Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания рения пероксидом водорода (30 %) в присутствии соляной кислоты (2М) от времени

Fig. 3. Temporal variation of rhenium leaching using hydrogen peroxide (30 %) in the presence of hydrochloric acid (2M)

Выщелачивание рения из концентрата, образующегося после удаления никеля — основы суперсплава, проводили с использованием раствора пе-

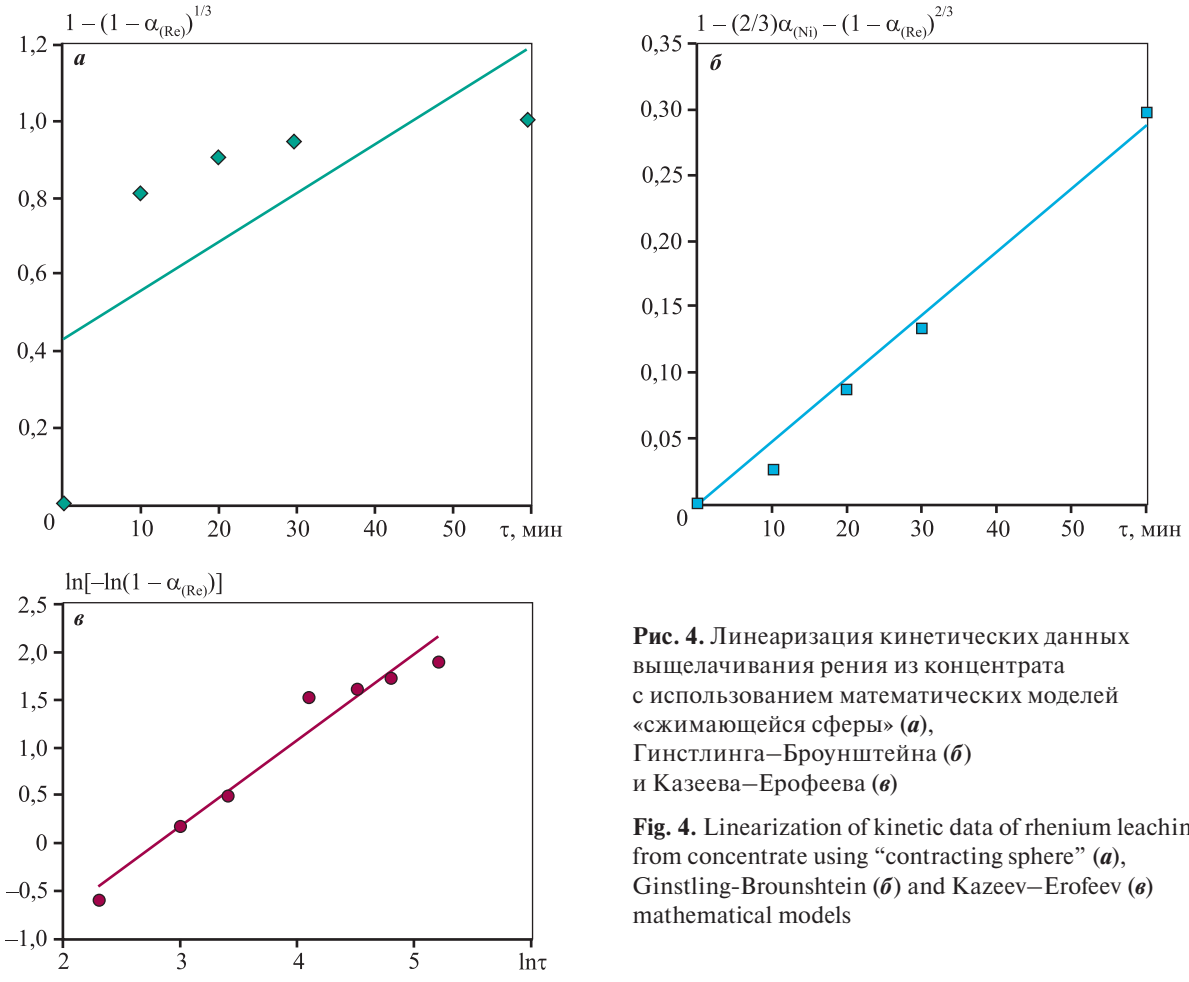

Рис. 4. Линеаризация кинетических данных выщелачивания рения из концентрата с использованием математических моделей «сжимающейся сферы» (***а***), Гинстлинга—Броунштейна (***б***) и Казеева—Ерофеева (***в***)

Fig. 4. Linearization of kinetic data of rhenium leaching from concentrate using “contracting sphere” (***a***), Ginstling-Brounshtein (***б***) and Kazeev—Erofeev (***в***) mathematical models

Таблица 4. **Кинетические характеристики выщелачивания рения из концентрата, полученные при использовании различных моделей**

Table 4. Kinetic characteristics of rhenium leaching from concentrates obtained using different models

Уравнение «сжимающейся сферы»		Уравнение Гинстлинга–Броунштейна		Уравнение Казеева–Ерофеева	
$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$		$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}=k\tau$		$\ln[-\ln(1-\alpha)]=n\ln\tau+\ln k_\tau$	
$k\cdot10^2$, мин$^{-1}$	R^2	$k\cdot10^3$, мин$^{-1}$	R^2	n	R^2
1,2	0,488	4,7	0,986	0,9	0,958

роксида водорода в присутствии соляной кислоты. Зависимость от времени степени выщелачивания рения из концентрата при добавлении раствора соляной кислоты с концентрацией 2М и периодическом введении пероксида водорода (рис. 3) имеет характерную выпуклую форму и выходит на плато за время, равное ~1 ч.

Степень извлечения рения в раствор при этом составила ≥ 99 %.

Для выявления скоростьлимитирующей стадии кинетические данные были обработаны с привлечением кинетических и диффузионных математических моделей, описанных выше (рис. 4, табл. 4).

Кинетические данные по выщелачиванию рения из концентрата, образующегося после выделения никеля, с большим коэффициентом детерминации линеаризуются при использовании уравнения Гинстлинга—Броунштейна, которое описывает процессы в диффузионной области реагирования. Показатель n, значение которого получено при обработке кинетических данных по уравнению Казеева—Ерофеева, составил менее 1, что подтверждает результаты обработки по уравнению Гинстлинга—Броунштейна о лимитировании процесса диффузией.

Заключение

В результате экспериментального исследования окислительного солянокислого выщелачивания рения из шлифотходов суперсплава (фракция –0,071 мм) установлено, что наибольшее значение степени извлечения рения (α = = 91,0 %) наблюдается при проведении процесса с предварительным перемешиванием шлифотходов в 8М растворе HCl в течение 1 ч при температуре ~100 °С, последующим охлаждением реакционной смеси и порционным добавлением пероксида водорода. Показано, что повышение концентрации соляной кислоты с 6М до 8М при проведении процесса в выбранных условиях позволяет увеличить степень извлечения рения на 7,5 %.

Обработка кинетических данных выщелачивания никеля — основы суперсплава — из шлифотходов раствором соляной кислоты (6М) при температуре 70 °С с применением математических уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга—Броунштейна и Казеева—Ерофеева позволяет утверждать, что процесс протекает в кинетической области реагирования.

Анализ математической обработки кинетических данных выщелачивания рения раствором пероксида водорода в соляной кислоте (2М) из концентрата, являющегося твердым остатком солянокислого выщелачивания никеля из шлифотходов, по диффузионным и кинетическим моделям показал, что скорость выщелачивания лимитирует диффузия пероксида водорода в твердом концентрате.

Дальнейшая переработка растворов выщелачивания методом экстракции позволяет выделить перренат аммония. Порошок металлического рения, получаемый из него путем водородного восстановления, может быть использован при изготовлении сплавов.

Список литературы/References

1. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Сурова В.А., Нарский А.Р. Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов. *Вопросы материаловедения*. 2020;4(104):64—78. https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-104-4-64-78
Kablov E.N., Bondarenko Yu.A., Kolodyazhnyi M.Yu., Surova V.A., Narskii A.R. Prospects for the creation of high-temperature heat-resistant alloys based on refractory matrices and natural composites. *Voprosy materialovedeniya*. 2020;4 (104):64—78. (In Russ.). https://doi.org/10.22349/1994-6716-2020-104-4-64-78

2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. 329 с.
3. Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С., Ткаченко С.И., Якушев А.И., Лапутина И.П., Брызгалов И.А., Самотоин Н.Д., Магазина Л.О., Кузьмина О.В., Органова Н.И., Рассулов В.А., Чаплыгин И.В. Рениит, ReS_2 —природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова). *Записки Российского минералогического общества*. 2005;134(5):32—39.
Znamenskii V.S, Korzhinskii M.A., Shteinberg G.S., Tkachenko S.I., Yakushev A.I., Laputina I.P., Bryzgalov I.A., Samotoin N.D., Magazina L.O., Kuz'mina O.V., Organova N.I., Rassulov V.A., Chaplygin I.V. Rheniite, ReS_2, the natural rhenium disulfide from fumaroles of Kudryavy volcano (Iturup isl., Kurily islands). *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. 2005;134(5):32—39. (In Russ.).
4. Левченко Е.Н., Ключарев Д.С. Нетрадиционные источники критических редких металлов. *Труды науч.-практ. конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование»* (Москва, 3—4 дек. 2019 г.). М.: ФГБУ «ВИМС», 2020. С. 116—127.
5. Nowotnik A. Nickel-based superalloys (Reference module in materials science and materials engineering). 2016. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1
6. Yagi R., Okabe T. Current status of recycling of rhenium and process technologies. *Journal of MMIJ*. 2016;132: 114—122. https://doi.org/10.2473/journalofmmij.132.114
7. Polyak D.E. USGS metal prices in the United States through 2010: Rhenium. U.S. Geological Survey, Washington DC, 2013. P. 152—154.
8. Koizumi Y., Jianxin Z., Kobayashi T., Yokokawa T., Harada H., Aoki Y., Arai M. Development of next generation Ni-base single crystal superalloys containing ruthenium. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2003;67(9): 468—471.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.67.9
9. Srivastava R.R., Kim M.S., Lee J.C., Jha M.K., Kim B.S. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *Journal of Materials Science*. 2014;49: 4671—4686.
http://doi.org/10.1007/s10853-014-8219-y
10. Wang X.G., Liu J.L., Jin T., Sun X.F. The effects of ruthenium additions on tensile deformation mechanisms of single crystal superalloys at different temperatures. *Materials and Design*. 2014;63:286—293.
https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.009
11. Latief F.H., Kakehi K. Effects of Re content and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized Ni-base single crystal superalloys. *Materials and Design*. 2013;49:485—492.
https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.022
12. Байконуров Е.Г., Усольцева Г.А., Чернышова О.В., Дробот Д.В. Влияние технологических параметров на процесс электрохимической переработки ренийсодержащего жаропрочного сплава. *Цветные металлы*. 2017;10:56—60.
https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.08
Baikonurov E.G., Usol'tseva G.A., Chernyshova O.V., Drobot D.V. The effect of technological parameters on electrochemical processing of rhenium-containing heat-resistant alloy. *Non-ferrous metals*. 2017;10:56—60. (In Russ.).
https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.08
13. Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых суперсплавов. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;3:9—13.
Petrova A.M., Kasikov A.G. Extraction of rhenium from waste processing and operation of heat-resistant nickel superalloys. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012;3:9—13. (In Russ.).
14. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. 163 с.
15. Singh Gaur R.P., Wolfe T.A., Braymiller S.A. Recycling of rhenium-containing wire scrap. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015; 50:79—85.
http://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.11.003
16. Anderson C.D., Taylor P.R., Anderson C.G. Extractive metallurgy of rhenium: A review. *Minerals and Metallurgical Processing*. 2013;30(1):59—73.
http://doi.org/10.1007/BF03402342
17. Agapova L.Ya., Kilibayeva S.K., Zagorodnyaya A.N. Electrochemical processing of metal wastes of rhenium-containing heat-resistant nickel alloys. *Solid State Phenomena*. 2021;316:631—636.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.631
18. Mamo S., Elie M., Baron M., Simons A., Gonzalez-Rodriguez J. Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes. *Separation and Purification Technology*. 2019;212:150—160.
https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.11.023
19. Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(4):24—31.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31
Targanov I.E., Troshkina I.D. Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-

containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2021;27(4):24—31. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31

20. Zante G., Boltoeva M., Masmoudi A., Barillon R., Trébouet D. Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane. *Separation and Purification Technology.* 2020;252:117477. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117477. hal-03419681
21. Free M.L. Hydrometallurgy: Fundamentals and applications. New Jersey, USA: John Wiley & Sons. 2013, 444 p.
22. Гинстлинг А.М., Броунштейн Б.И. О кинетике диффузии реакций в сферических частицах. *Журнал прикладной химии.* 1950;23:1249—1259.
Ginstling A.M., Brounshtein B.I. Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1950;23:1249—1259. (In Russ.).

Информация об авторах

Игорь Евгеньевич Тарганов – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов (ТРЭН) Российского химико-технологического университета (РХТУ) им. Д.И. Менделеева.
https://orcid.org/0000-0001-8354-0018
E-mail: targanov.igor@yandex.ru

Максим Александрович Солодовников – студент кафедры ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева.
https://orcid.org/0009-0009-3497-160X
E-mail: solodovnikovmaksim1@gmail.ru

Ирина Дмитриевна Трошкина – д.т.н., профессор кафедры ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева.
https://orcid.org/0000-0002-5523-0247
E-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Information about the authors

Igor E. Targanov – Postgraduate Student of the Department of Technology of Rare Elements and Nanomaterials (TREN), Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR).
https://orcid.org/0000-0001-8354-0018
E-mail: targanov.igor@yandex.ru

Maksim A. Solodovnikov – Student of the Department of TREN, MUCTR.
https://orcid.org/0009-0009-3497-160X
E-mail: solodovnikovmaksim1@gmail.ru

Irina D. Troshkina – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of TREN, MUCTR.
https://orcid.org/0000-0002-5523-0247
E-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Вклад авторов

И.Е. Тарганов – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

М.А. Солодовников – проведение анализов проб методами фотометрии и титриметрии, участие в обсуждении результатов.

И.Д. Трошкина – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, редакция статьи.

Contribution of the authors

I.E. Targanov – conducted experiments, contributed to the discussion of the results, authored the manuscript.

M.A. Solodovnikov – analyzed samples through photometric and titrimetric methods, contributed to the discussion of the results.

I.D. Troshkina – formulated the research objectives, contributed to the discussion of the results, revised the manuscript.

Статья поступила в редакцию 27.04.2023, доработана 30.07.2023, подписана в печать 02.08.2023
The article was submitted 27.04.2023, revised 30.07.2023, accepted for publication 02.08.2023

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО / FOUNDRY

УДК 669.721.5
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46

Научная статья
Research article

Структура и свойства литейного магниевого сплава GEWZ522K системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr

А.В. Колтыгин, А.В. Павлов, В.Е. Баженов, О.Д. Гнатюк, И.И. Баранов, В.Д. Белов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Вячеслав Евгеньевич Баженов (V.E.Bagenov@gmail.com)

Аннотация: Рассмотрены кристаллизация и фазовый состав литейного сплава (мас.%) Mg–4,8Gd–2,1Nd–1,6Y–0,4Zn–0,6Zr (GEWZ522K). Показано, что в литом состоянии структура сплава состоит из первичных частиц циркония, дендритов магниевого твердого раствора αMg и эвтектических интерметаллических фаз, находящихся между их ветвями. В результате отжига при t = 530±5 °C сплав переходит в однофазное состояние и после закалки может быть значительно упрочнен в результате искусственного старения. Было предложено проводить старение сплава при t = 250 °C длительностью 8–10 ч или при t = 200 °C в течение 15–18 ч. При этом достигается максимальное упрочнение сплава, однако лучшие механические свойства были получены для сплава, состаренного при t = 250 °C. Независимо от режима старения, предел прочности на растяжение ($\sigma_в$) образцов превосходит 300 МПа, что гораздо выше показателей промышленных литейных сплавов по ГОСТ 2856-79. Рассчитанная скорость коррозии для сплава GEWZ522K равна 7,5±0,4 мм/год, что несколько больше, чем для менее легированного промышленного сплава МЛ10 (порядка 2,5 мм/год), испытанного в аналогичных условиях. Сплав был также испытан на сопротивление к возгоранию в контакте с воздухом. Установлено, что при непрерывном поступлении воздуха к поверхности образца очаги возгорания появляются при t = 625 °C вследствие разрушения оксидной плены, когда сплав практически полностью расплавляется. Таким образом, сплав GEWZ522K может быть использован в качестве высокопрочного литейного сплава. Однако при эксплуатации литых деталей из него необходимо уделять пристальное внимание защите их поверхности от коррозионного воздействия.

Ключевые слова: магниевый сплав, литье, Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr, высокопрочный, коррозия магния, возгорание магния.

Для цитирования: Колтыгин А.В., Павлов А.В., Баженов В.Е., Гнатюк О.Д., Баранов И.И., Белов В.Д. Структура и свойства литейного магниевого сплава GEWZ522K системы Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):34–46. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46

Microstructure and properties of the GEWZ522K casting magnesium alloy based on the Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr system

A.V. Koltygin, A.V. Pavlov, V.E. Bazhenov, O.D. Gnatyuk, I.I. Baranov, V.D. Belov

National University of Science and Technology “MISIS”
4 build 1 Leninskiy Prosp., Moscow, 119049, Russia

✉ Viacheslav E. Bazhenov (V.E.Bagenov@gmail.com)

Abstract: The article discusses the solidification and phase composition of the (wt.%) Mg–4.8Gd–2.1Nd–1.6Y–0.4Zn–0.6Zr (GEWZ522K) casting alloy. It is demonstrated that in the as-cast state, the alloy structure comprises primary zirconium particles, dendrites of the magnesium solid solution (αMg), and eutectic intermetallic phases located between dendritic branches. Following solution heat treatment at t = 530±5 °C, the alloy transitions into a single-phase state and can be significantly strengthened through artificial aging after quenching. It is

© 2023 г. А.В. Колтыгин, А.В. Павлов, В.Е. Баженов, О.Д. Гнатюк, И.И. Баранов, В.Д. Белов

recommended to apply alloy aging at t = 250 °C for 8–10 h or at t = 200 °C for 15–18 h. This approach leads to the maximum strengthening of the alloy, with the best mechanical properties achieved for the alloy aged at t = 250 °C. Regardless of the aging method used, the ultimate tensile strength (UTS) of the samples surpasses 300 MPa, which significantly exceeds that of commercial casting alloys according to GOST 2856-79. The measured corrosion rate for the GEWZ522K alloy is 7.5±0.4 mm/year, that slightly higher than that for the less alloyed commercial alloy ML10 (approximately 2.5 mm/year) tested under similar conditions. Furthermore, the alloy was subjected to tests for ignition resistance when in contact with air. It was observed that with continuous airflow over the specimen's surface, ignition centers appear at t = 625 °C due to the breakdown of the oxide film, causing the alloy to nearly completely melt. Therefore, the GEWZ522K alloy can be employed as a high-strength casting alloy. However, during the operation of cast parts, particular attention must be paid to safeguarding the surface of these parts against corrosion.

Keywords: magnesium alloy, casting, Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr, high strength alloy, magnesium corrosion, magnesium ignition.

For citation: Koltygin A.V., Pavlov A.V., Bazhenov V.E., Gnatyuk O.D., Baranov I.I., Belov V.D. Microstructure and properties of the GEWZ522K casting magnesium alloy based on the Mg–Gd–Nd–Y–Zn–Zr system. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):34–46. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-34-46

Введение

Сплавы магния рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для деталей аэрокосмической и автомобильной отраслей промышленности из-за их низкой плотности, высокой удельной прочности и простоты механической обработки [1—3]. Тем не менее, несмотря на значительные усилия, предпринятые в последние десятилетия для совершенствования Mg-сплавов [4], их использование остается весьма ограниченным. Одна из причин этого — недостаточно высокая температура эксплуатации наиболее распространенных промышленных магниевых сплавов и опасность их возгорания на воздухе [5; 6]. Также, ввиду высокой химической активности магния, Mg-сплавы имеют пониженную коррозионную стойкость [7].

Известно, что добавки редкоземельных элементов (РЗЭ (RE)) в сплавы на основе Mg могут значительно улучшить их механические свойства при комнатной и повышенных температурах эксплуатации за счет упрочнения вследствие искусственного старения пересыщенного твердого раствора легирующих элементов в магнии [3]. Неодим — один из самых распространенных РЗЭ, применяемых для легирования магниевых сплавов. Он содержится в значительном количестве в промышленно используемых магниевых сплавах с РЗЭ, упрочняемых старением. Его растворимость весьма заметно падает от ~2,1 мас.% при эвтектической температуре до очень малых величин при комнатной [7; 8]. Иттрий имеет достаточно большую растворимость в магнии (~10 мас.%) и также часто применяется в качестве легирующего компонента при создании сплавов, в том числе работающих при повышенной температуре [5; 8—10]. Тяжелый редкоземельный элемент гадолиний обладает высокой растворимостью в твердом магнии (~24 мас.%) при температуре, близкой к эвтектической, но она резко падает (3,8 мас.%) при снижении температуры до 200 °C, что вызывает значительное упрочнение при старении [10; 11]. Использование этих РЗЭ для упрочнения сплавов на основе магния и повышения предельной температуры их эксплуатации весьма перспективно.

В настоящее время известно довольно много экспериментальных сплавов на основе системы Mg—Gd—Y—Zn—Zr [12—14]. Однако все они имеют высокое содержание Gd (более 8 мас.%). Это связано с широкой областью растворимости гадолиния в твердом магнии. Тем не менее, за счет совместного использования в составе сплава других РЗЭ, например неодима, можно снизить растворимость Gd и Y в магнии и тем самым уменьшить их количество в сплаве, необходимое для того, чтобы достигнуть эффекта упрочнения. Целью настоящей работы являлось изучение экспериментального высокопрочного литейного магниевого сплава, содержащего в качестве основной легирующей добавки, наряду с традиционными для отечественных литейных сплавов неодимом и иттрием, значительное количество гадолиния. В настоящем исследовании рассматривается формирование литой и термообработанной микроструктуры и фазового состава нового литейного магниевого сплава [15] на основе системы Mg—Gd—Nd—Y—Zn—Zr, который за счет совместного применения легких (Nd, Y) и тяжелого (Gd) РЗЭ демонстрирует хорошие прочностные свойства при относительно небольшой концентрации Gd и Y. Также рассмотрено влияние РЗЭ на коррозионную стойкость сплава и его склонность к возгоранию на воздухе.

Материалы и методики исследований

Для приготовления сплава Mg—4,8Gd—2,1Nd—1,6Y—0,4Zn—0,6Zr (мас.%) (GEWZ522K) использовали магний Мг90, цинк Ц0, лигатуры Mg—15Zr (ООО «СОМЗ», г. Соликамск), Mg—20Y и Mg—20Nd (ПК «Метагран», г. Москва), а также лигатуру Mg—36Gd (мас.%) собственного производства.

Лигатуру Mg—Gd готовили в печи сопротивления по методу бесфлюсовой плавки. В чистый стальной тигель помещали магний промышленной чистоты марки Мг95 (ГОСТ 804-93). После полного расплавления магния в расплав добавляли кусковой гадолиний марки ГдМ-1 (ТУ 48-4-210-72). Плавку вели до полного растворения гадолиния. Полученный расплав сливали в изложницу при температуре t = 740 °С.

Сплав готовили в печи сопротивления по методу бесфлюсовой плавки. Плавку проводили в печи PT 90/13 (LAC, Чехия) в стальном тигле в защитной атмосфере смеси аргона с 2 об.% 6-фтористой серы (SF_6). В очищенный стальной тигель сначала загружали магний, а затем, по мере его расплавления, добавляли цинк, лигатуры Mg—Zr, Mg—Nd, Mg—Gd и Mg—Y. После достижения расплавом температуры 780 °С он тщательно перемешивался с помощью стального инструмента. Масса выплавляемого сплава составляла 2 кг. Разливку расплава в литейные формы проводили после выдержки в печи в течение 15 мин при t = 760 °С. Затем тигель вынимали из печи и по достижении металлом температуры 740 °С разливали сплав в металлические и графитовые формы. Температура форм составляла 25±2 °С. Для изучения микроструктуры сплавов, коррозионных испытаний, испытаний на возгорание отливали цилиндрические слитки диаметром 35 и высотой 150 мм в стальную изложницу. Для определения механических свойств слитки были отлиты в графитовую изложницу. После термообработки, заключающейся в высокотемпературном отжиге на твердый раствор с последующими закалкой и искусственным старением (режим Т6), из них были вырезаны цилиндрические пропорциональные образцы диаметром 5 мм (тип III, номер 7 по ГОСТ 1497-84). Размеры графитовой изложницы и схема вырезки образцов описаны в работе [16].

Микроструктуру сплава и его фазовый состав исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа «Oxford» и оптического микроскопа (ОМ) «Axio Observer.D1m» (Carl Zeiss, Германия). Для выявления структуры сплава использовали травитель, состоящий из 11 г пикриновой кислоты, 11 мл уксусной кислоты и 100 мл этилового спирта. Для оценки химического состава полученных сплавов использовали микрорентгеноспектральный анализ (EDS) на площади 1×1 мм.

Твердость по Бринеллю определяли на универсальном твердомере NEMESIS 9001 (INNOVATEST, Нидерланды). Применяли следующие параметры испытания: диаметр шарика — 2,5 мм, нагрузка — 62,5 кгс (≈613 Н), время выдержки под нагрузкой — 10 с. Проводилось не менее 5 измерений для каждого образца.

Механические свойства при растяжении изучали с помощью универсальной испытательной машины 5569 (Instron, США) с бесконтактным видеоэкстензометром типа AVE (Instron, США). Из заготовок вытачивали цилиндрические образцы диаметром 5 мм (тип III, № 7 по ГОСТ 1497-84). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин. Определение механических свойств осуществлялось на не менее чем 3 образцах для каждой серии измерений.

Электропроводность исследовали, применяя вихретоковый структуроскоп ВЭ-27НЦ/4-5 (НПП «Сигма», г. Екатеринбург) с пределами измерения 5—37 МСм/м. Проводилось не менее 5 измерений для каждого образца.

Поли- и изотермические разрезы диаграмм состояния, фазовый состав сплавов и кристаллизацию сплавов по модели Шейла—Гулливера рассчитывали с помощью программы «Thermo-Calc 2016a» [17]. Использовали термодинамическую базу TCMG4 (Magnesium alloys database, version 4) [18].

Образцы в виде кубиков примерно 12×12×12 мм с площадью поверхности ~9 $см^2$ для коррозионных испытаний вырезали из слитков после термической обработки по режиму Т6. Скорость коррозии определяли объемным методом, основанным на измерении количества образующегося водорода. Испытания проводили в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 ч на не менее чем 5 образцах для каждой серии измерений. Объем раствора составлял 500 мл. Перед погружением в раствор поверхность образцов зачищали на наждачной бумаге с зернистостью Р320 и обезжиривали этиловым спиртом. Количество выделившегося водорода пересчитывали в потерю массы образца в соответствии с соотношением 1 мл H_2 = 1 мг Mg [19] и вычисляли скорость коррозии в мм/год по стандартной методике [20].

Для определения температуры возгорания вырезались образцы размерами 25×25×60 мм. Их поверхность зачищалась на наждачной бумаге Р320. При проведении испытаний образец из сплава помещали в герметичный стальной тигель. В пространстве тигля обеспечивался постоянный ток воздуха с объемным расходом, равным 1 л/мин, контролируемым с помощью ротаметра. В печи сопротивления нагревали тигель с образцом до заданной температуры (600, 625 и 650 °С) с дальнейшей выдержкой в течение 2 ч при этой температуре. Запись температуры велась с помощью 12-канального термоизмерителя ВТМ-4208SD (Lutron, Израиль).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура сплава в литом состоянии. Видно, что она состоит преимущественно из дендритов твердого раствора на основе магния, по границам которого расположены выделения второй фазы, образовавшейся по эвтектической реакции. Кроме того, в твердом растворе встречаются точечные выделения, идентифицируемые на микроструктуре в ОМ после травления и также сильно отличающиеся от окружающего фона в СЭМ по контрасту. Для расшифровки фазового состава сплава была рассмотрена его кристаллизация с помощью рассчитанных в программе «Thermo-Calc» сечений многокомпонентной диаграммы состояния в области существования данного сплава. При этом в расчете не учитывали цинк, поскольку он находится в сплаве в незначительном количестве и существенного влияния на ход кристаллизации не оказывает.

На рис. 2 представлены политермические разрезы диаграммы состояния в области состава сплава GEWZ522K. Можно видеть, что равновесная кристаллизация сплава начинается с выпадения из жидкости, при t ~ 820 °С, первичных кристаллов фазы на основе циркония. Расчет в программе «Thermo-Calc» показал, что это практически чистый цирконий. Затем, по достижении сплавом температуры ~640 °С, начинается перитектическая реакция, в результате которой весь цирконий переходит в твердый раствор на основе магния (αMg). При уменьшении температуры до ~520 °С цирконий опять выделяется из пересыщенного αMg и образует собственную фазу. Таким образом, равновесный эффективный интервал кристаллизации сплава (без учета области первичной кристаллизации циркония) составляет около 120 °С. Также при дальнейшем понижении температуры из αMg выпадает переменная по составу фаза $Mg_{41}RE_5$, где RE, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, примесь Gd в этой фазе невелика. Кроме того, по достижении t ~ 300 °С начинает формироваться фаза, богатая гадолинием $GdMg_5$. Можно видеть, что увеличение содержания Y более 2 мас.% и снижение содержания Nd менее

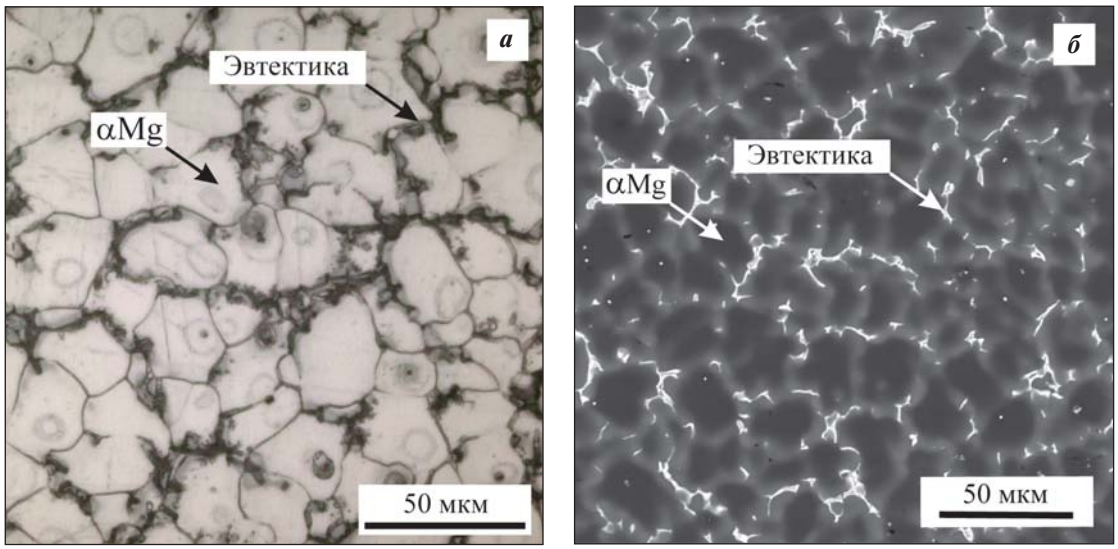

Рис. 1. Микроструктура сплава GEWZ522K в литом состоянии
а – ОМ, травлено; ***б*** – СЭМ

Fig. 1. Microstructure of the GEWZ522K alloy in the as-cast state
а – OM, etched; ***б*** – SEM

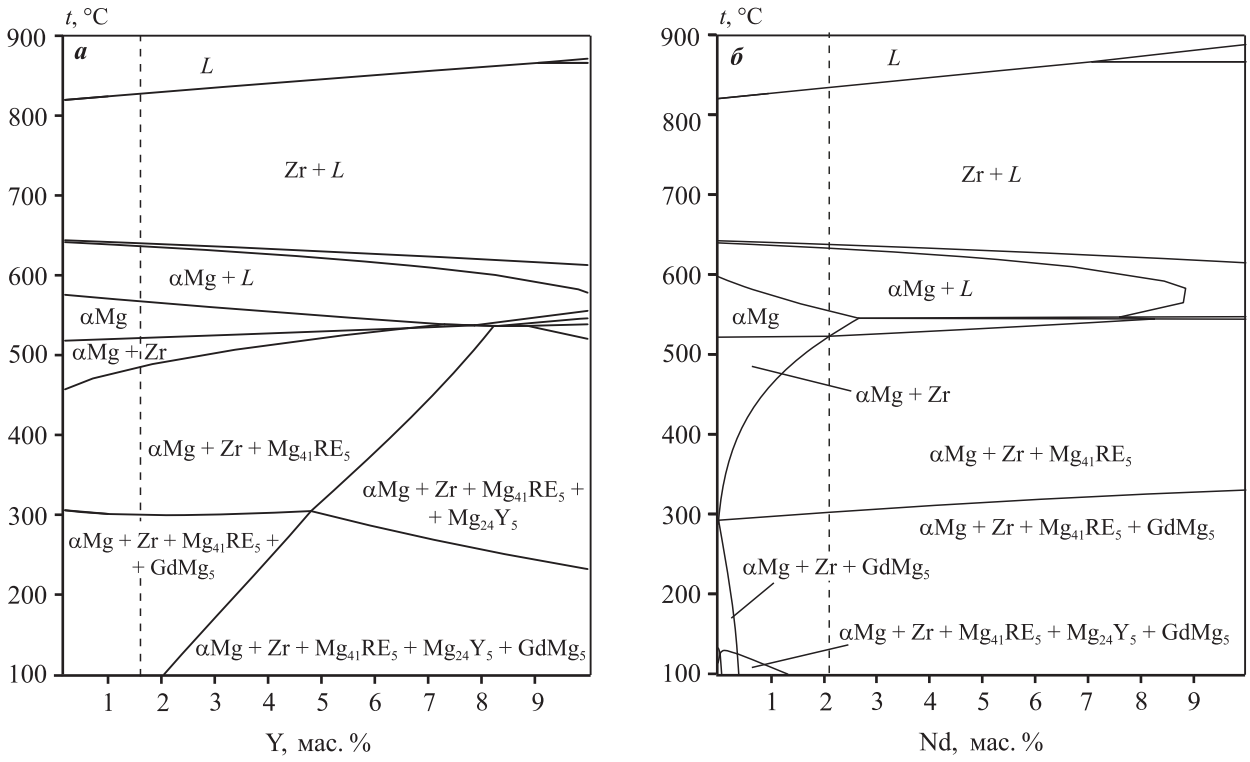

Рис. 2. Политермические сечения диаграммы состояния для сплавов (мас.%) Mg–5Gd–2Nd–0,6Zr–Y (***а***) и Mg–5Gd–2Y–0,6Zr–Nd (***б***)

Пунктирной линией показано содержание легирующего компонента сплава GEWZ522K

Fig. 2. Polythermal sections of the (wt.%) Mg–5Gd–2Nd–0.6Zr–Y (***a***) and Mg–5Gd–2Y–0.6Zr–Nd (***б***) phase diagrams

The dashed line shows the alloying components content in the GEWZ522K alloy

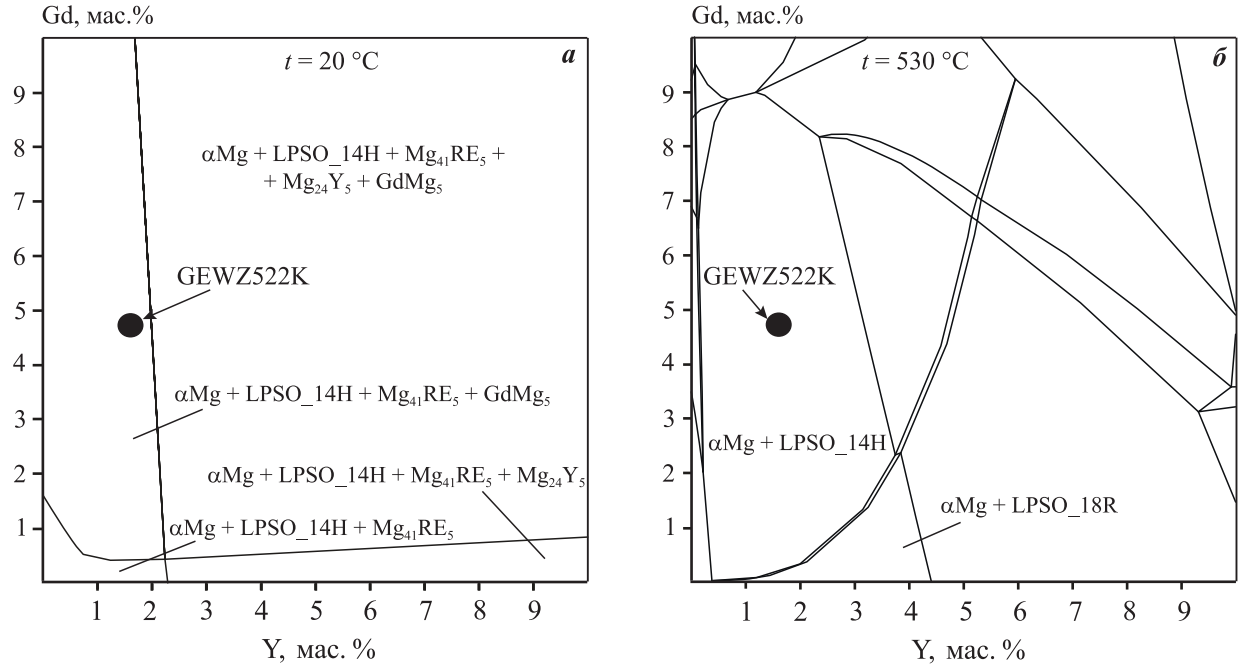

Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния сплава (мас.%) Mg–2Nd–0,5Zn–Y–Gd при температурах 20 °C (***а***) и 530 °C (***б***)

Fig. 3. Isothermal sections of the (wt.%) Mg–2Nd–0.5Zn–Y–Gd phase diagram at 20 °C (***a***) and 530 °C (***б***)

1,5 мас.% изменяют путь кристаллизации сплава и он попадает в область образования двойного соединения $Mg_{24}Y_5$. Таким образом, можно предположить, что сплав GEWZ522K не может длительно работать при температуре 300 °С и более, поскольку при этой температуре упрочняющие частицы на основе гадолиния растворяются в твердом растворе αMg. Очевидно, что реальная предельная рабочая температура этого сплава ниже.

На рис. 3 показаны изотермические сечения многокомпонентной диаграммы состояния сплава Mg—2Nd—0,5Zn—Y—Gd (мас.%) при комнатной температуре (20 °С) и температуре 530 °С, которая ниже температуры солидуса сплава примерно на 20 °С (см. рис. 2). В данном расчете учитывался цинк (0,5 %) и, для упрощения восприятия результатов, не учитывался цирконий. Видно, что при t = 530 °С равновесная структура сплава практически однофазная, с незначительным количеством фазы LPSO. При изучении литой микроструктуры сплава характерной для LPSO полосчатой структуры выявлено не было. Скорее всего, она либо совсем отсутствует, либо присутствует в незначительном количестве.

Перед проведением термической обработки необходимо убедиться, что сплав при неравновесной кристаллизации не образует легкоплавких структурных составляющих или фаз. Для этого был проведен расчет кристаллизации сплава (мас.%) Mg—5,5Gd—2,0Nd—2,0Y—0,4Zn—0,6Zr. Немного большее количество легирующих элементов, взятое для расчета, обеспечит гарантированное нахождение возможного неравновесного солидуса. Как видно из расчета по модели Шейла—Гулливера (рис. 4), неравновесный солидус находится при t = = 520 °С. Однако количество неравновесных фаз, выделяющееся при этой температуре, ничтожно. Тем не менее, во избежание оплавления неравновесной эвтектики, желательно выходить на температуру термообработки 530 °С постепенно, чтобы неравновесная эвтектика успела раствориться в αMg.

При комнатной температуре в сплаве в равновесии с твердым раствором αMg находятся фазы $Mg_{41}RE_5$ и $GdMg_5$. Возможно присутствие незначительного количества LPSO. Таким образом, сплав имеет перспективу к упрочнению в ходе термической обработки, поскольку может быть термообработан на твердый раствор при температуре немного ниже температуры солидуса, например при t = 530 °С, после чего подвергнут закалке твердого раствора с последующим старением, в результате которого будут выделены упрочняющие

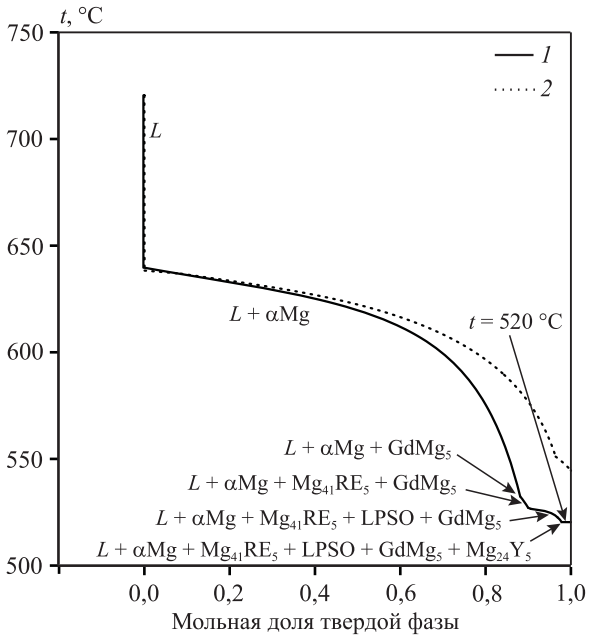

Рис. 4. Результаты расчета зависимости количества твердой фазы от температуры для сплава (мас.%) Mg–5,5Gd–2,0Nd–2,0Y–0,4Zn–0,6Zr при неравновесной кристаллизации по модели Шейла–Гулливера (***1***) и для равновесных условий кристаллизации (***2***)

Fig. 4. Results of calculation of the solid phase fraction dependence on temperature for the Mg–5.5Gd–2.0Nd–2.0Y–0.4Zn–0.6Zr alloy at non-equilibrium solidification as per the Schell–Gulliver model (***1***) and for equilibrium solidification conditions (***2***)

частицы с РЗЭ. Склонность сплавов с Gd к искусственному старению известна [10; 13]. С помощью полученного политермического сечения диаграммы состояния (см. рис. 2) можно определить температуру старения сплава в диапазоне t = 200÷ ÷250 °С. При этой температуре сплав находится в области, где из пересыщенного раствора αMg должны образовываться упрочняющие частицы, содержащие РЗЭ. Также, при выборе температуры старения, принималась во внимание предполагаемая предельная рабочая температура литой детали.

Образец сплава был подвергнут высокотемпературному отжигу на твердый раствор при t = = 530 °С в течение 8 ч, после чего закален в горячую воду и состарен при t = 200 и 250 °С. Время высокотемпературного отжига на твердый раствор подбирали, ориентируясь на микроструктуру образцов. Достаточным считалось время, за которое растворятся все эвтектические интерметаллические фазы по границам дендритов αMg. Полученная структура сплава после термообработки, включающей в себя закалку после отжига на твердый рас-

твор при t = 530 °С в течение 8 ч с последующим старением при t = 250 °С в течение 9 ч, представлена на рис. 5. Видно, что все интерметаллические фазы, присутствовавшие в литой структуре по границам дендритов αMg, полностью растворились. Внутри зерен αMg можно наблюдать точечные включения циркониевой фазы. Таким образом, можно считать, что структура сплава после термической обработки однофазная. Однако при большем увеличении можно заметить наличие выделений микрочастиц упрочняющей фазы, образующихся в результате распада пересыщенного твердого раствора αMg в процессе старения (см. рис. 5, *б*). Наиболее крупные и контрастные частицы выделяются вокруг включений циркония.

Режим старения для сплава GEWZ522K подбирался исходя из необходимости получения высоких механических свойств после старения. Известно, что в процессе старения в сплавах с Gd и Y при распаде пересыщенного твердого раствора αMg последовательно образуются следующие упрочняющие выделения: пересыщенный твердый раствор αMg → метастабильные β″ (D019) → метастабильные β′ (cbco — base-centered orthorhombic lattice — базоцентрированная орторомбическая решетка) → → метастабильные β_1 (fcc — ГЦК) → стабильные β (fcc) [21; 22]. Причем наибольшее упрочнение обеспечивают частицы, кристаллическая решетка которых когерентна или частично когерентна решетке магниевого твердого раствора αMg. Таким образом, наибольшее упрочнение достигается, когда таких частиц выделяется максимальное количество. Поскольку они метастабильны, то по мере выдержки при повышенной температуре в процессе старения они постепенно переходят в стабильную форму, и эффект упрочнения снижается. Наблюдается так называемый эффект перестаривания. Поэтому для определения необходимого времени старения сплава его образцы после закалки выдерживали при температуре старения, замеряя через равные промежутки времени их твердость. Твердость связана с прочностью магниевого сплава: чем она выше, тем прочнее сплав. Очевидно, что максимум твердости будет соответствовать максимальному упрочнению сплава, а время, за которое эта твердость достигается, и будет оптимальным временем старения при этой температуре.

На рис. 6 представлена зависимость твердости закаленного сплава от времени выдержки при старении при t = 200 и 250 °С. Измерения проводили каждые 3 ч. Видно, что при t = 250 °С максимальная твердость достигается после выдержки 8—10 ч, а после τ = 12 ч она начинает снижаться. В случае старения при t = 200 °С максимальная твердость достигается при выдержке τ = 15÷18 ч. Можно

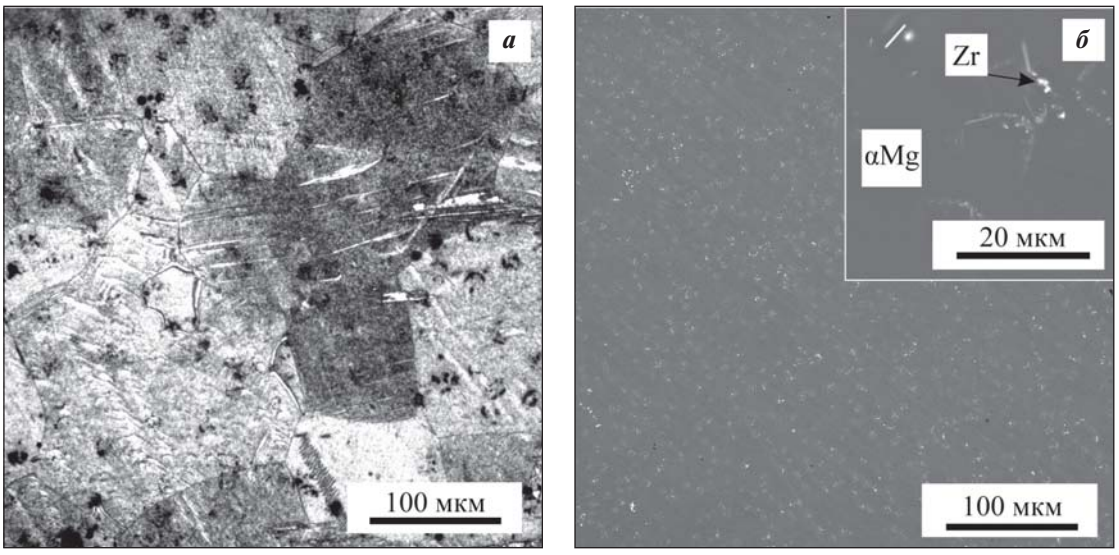

Рис. 5. Микроструктура сплава после термической обработки (закалка после отжига на твердый раствор при t = 530 °С в течение 8 ч с последующим старением при t = 250 °С в течение 9 ч)
а – ОМ, травлено; ***б*** – СЭМ

Fig. 5. Microstructure of the alloy after heat treatment (after solid solution treatment at t = 530 °C for 8 h with quenching, followed by aging at t = 250 °C for 9 h)
а – OM, etched; ***б*** – SEM

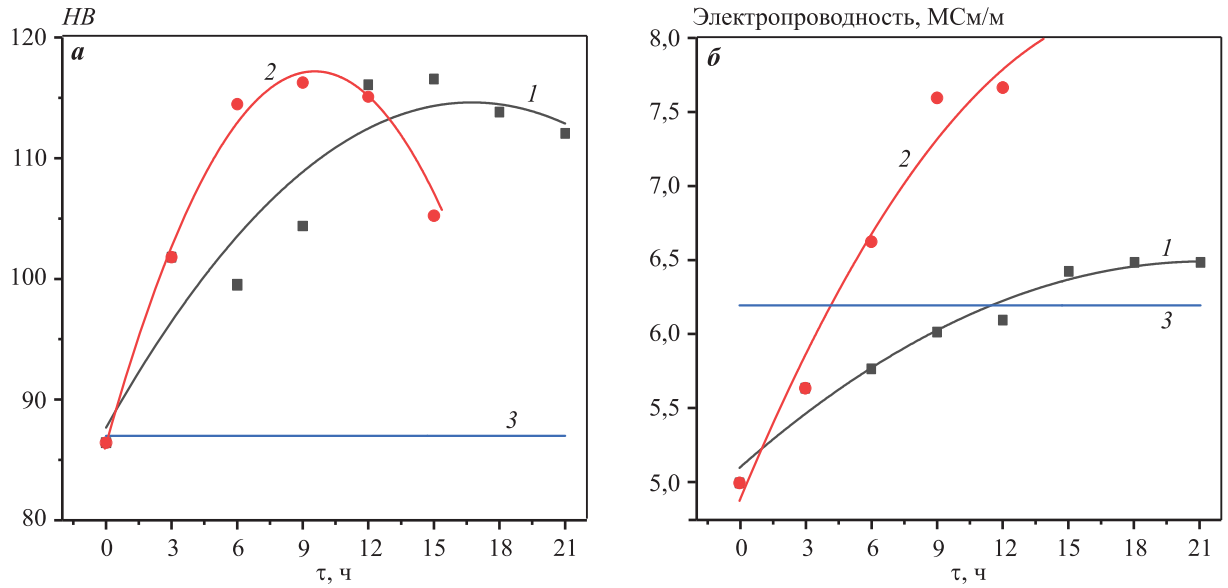

Рис. 6. Изменение твердости (***а***) и электропроводности (***б***) сплава в процессе старения при t = 200 °С (***1***) и 250 °С (***2***)
Для сравнения даны значения для литого состояния (***3***)

Fig. 6. Changes in hardness (***а***) and electrical conductivity (***б***) of the alloy during aging at t = 200 °C (***1***) and 250 °C (***2***)
The values for the as-cast state are given for comparison (***3***)

считать эти значения времени выдержки при старении оптимальными для данного сплава. Постепенный распад пересыщенного твердого раствора в процессе старения сплава ведет к снижению концентрации атомов легирующих компонентов в магнии. Это, в свою очередь, приводит к повышению электропроводности сплавов в процессе старения. Поэтому увеличение электропроводности является косвенным признаком полноты распада пересыщенного твердого раствора в процессе старения. Изменение электропроводности достаточно хорошо коррелирует с изменением твердости образцов в процессе термообработки и может служить дополнительным показателем процесса старения сплавов.

Были проведены испытания на растяжение сплава после термической обработки (рис. 7). Видно, что сплав демонстрирует хорошие механические свойства по сравнению с литейными сплавами, используемыми отечественной промышленностью (ГОСТ 2856-79). Независимо от режима термообработки предел прочности на растяжение ($\sigma_в$) сплава оказался выше 300 МПа (для сплава, состаренного при t = 250 °С, $\sigma_в$ = 325±11 МПа, при t = 200 °С $\sigma_в$ = 324±4 МПа), что является хорошим результатом для магниевых сплавов и превосходит показатели сплавов, предлагаемых ГОСТ 2856-79. Условный предел текучести сплава после термообработки также достаточно высок

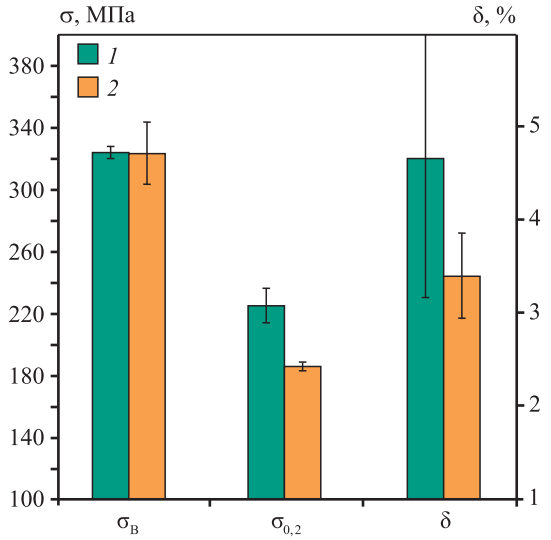

Рис. 7. Механические свойства сплава после термической обработки
1 – отжиг на твердый раствор (530 °С, 8 ч) + закалка + + старение (250 °С, 9 ч); ***2*** – отжиг на твердый раствор (530 °С, 8 ч) + + закалка + старение (200 °С, 16 ч)

Fig. 7. Mechanical properties of the alloy after heat treatment
1 – solid solution treatment at 530 °C for 8 h + quenching + aging at 250 °C for 9 h; ***2*** – solid solution treatment at 530 °C for 8 h + + quenching + aging at 200 °C for 16 h

и составляет 227±6,5 и 185±21 МПа для сплавов, повергавшихся старению при t = 250 и 200 °С соответственно. Относительное удлинение (δ) для исследуемых образцов, повергавшихся старению при

t = 250 и 200 °С, равнялось 4,7±1,6 и 3,3±0,4 % соответственно. Таким образом, лучшие механические свойства были получены для сплава, состаренного при t = 250 °С. Очевидно, что старение при t = = 200 °С не позволяет сплаву набрать высокие механические свойства за разумное время. Большой доверительный интервал, наблюдаемый для значений δ исследованных сплавов, является следствием попадания в образцы оксидных плен, прежде всего на основе Y и Gd. Защищая сплав от контакта с атмосферой, эти плены также могут замешиваться в расплав и оставаться в отливке, что надо учитывать при разработке технологии их производства, особенно при использовании бесфлюсовой плавки, когда рафинирующие флюсы для обработки расплава не применяются.

Исследование коррозионного поведения сплава в растворе NaCl проводили с целью оценки коррозионной стойкости нового материала. Были испытаны 5 образцов в одинаковых условиях. На рис. 8, *а* представлено количество выделившегося в ходе испытаний водорода. Видно, что образцы ведут себя очень похоже. Рассчитанная скорость коррозии для сплава GEWZ522K равна 7,5±0,4 мм/год, что оказывается несколько больше, чем для промышленного сплава МЛ10 (порядка 2,5 мм/год), менее легированного РЗЭ, испытанного в аналогичных условиях [23]. Причиной этому может быть большое количество упрочняющих частиц, выделяющихся в твердом растворе магния в процессе старения и являющихся катодами по отношению к нему. В результате возникает множество микроэлектропар, наличие которых приводит к интенсификации гальванической коррозии [23; 24]. На рис. 8, *б* представлено поперечное сечение образца после проведения коррозионных испытаний. Видно, что наибольшие очаги коррозионного разрушения сплава находятся в местах скопления выделений интерметаллических фаз и циркония (белые точки). Это указывает на то, что их наличие в структуре сплава является фактором, интенсифицирующим коррозию. В промышленном сплаве МЛ10 содержится до 2,8 мас.% Nd, тогда как в исследуемом сплаве GEWZ522K сумма РЗЭ составляет 8,5 мас.%. Увеличение суммарного содержания РЗЭ в исследуемом сплаве в 3 раза привело к тройному повышению скорости коррозии относительно сплава МЛ10. Это подтверждает вывод о практически линейной зависимости скорости гальванической коррозии термообработанного сплава с РЗЭ и Zr от суммарного содержания РЗЭ и Zr [23]. Таким образом, увеличение скорости коррозии в богато легированных РЗЭ сплавах является неизбежной платой за повышение механических свойств сплава. Добавление элементов, образующих в коррозионной среде более плотный

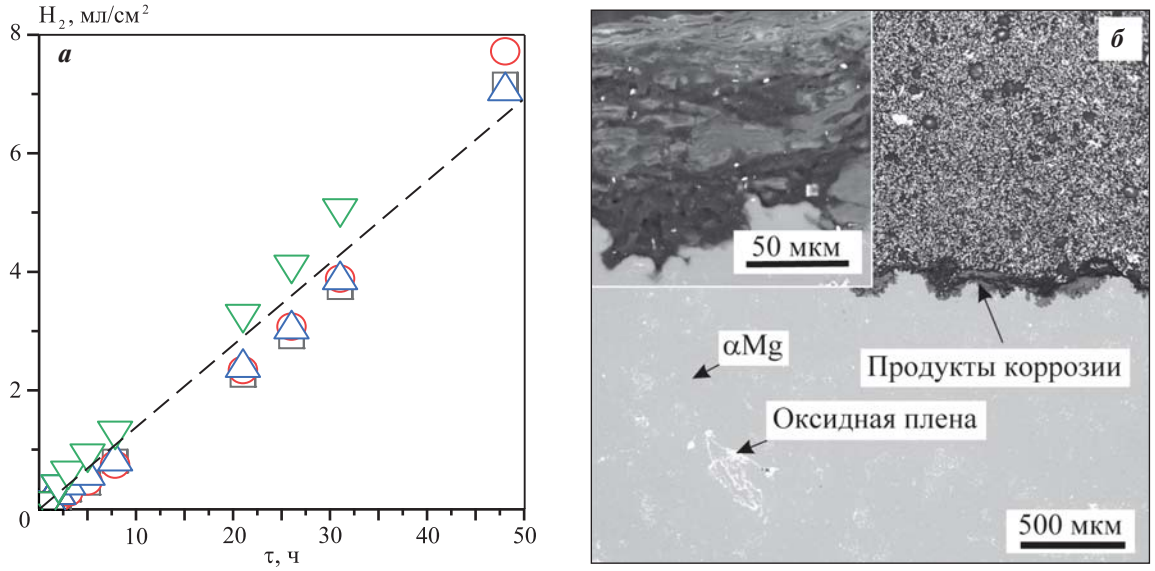

Рис. 8. Зависимость выделения водорода от времени коррозионных испытаний образцов сплава в водном растворе 3 мас.% NaCl при комнатной температуре в течение 48 ч (штриховая линия – усредненная зависимость) (***а***) и поперечное сечение образца после коррозионных испытаний (***б***)

Fig. 8. Dependence of hydrogen evolution on the corrosion test time of alloy samples in 3 wt. % NaCl aqueous solution at room temperature for 48 h (the dashed line shows the averaged dependence) (***a***) and cross-section of the sample after corrosion tests (***б***)

слой продуктов коррозии на поверхности сплава, возможно, приведет к снижению скорости коррозии, но это требует дополнительных исследований.

Важное значение для литейного магниевого сплава имеет его склонность к возгоранию на воздухе. Ожидалось, что добавки иттрия и гадолиния повысят температуру, при которой исследуемый сплав возгорается. Были проведены испытания образцов сплава на возгорание. Примененная в данном исследовании методика позволяет в какой-то степени имитировать реальные условия возгорания магниевых деталей, поскольку образцы сплава постоянно контактируют с обдувающим их поверхность воздухом. Установлено, что сплав стоек к возгоранию до полного расплавления, когда нарушается поверхностная оксидная плена. В созданных условиях нагрева образцов при температуре 625 °С появлялись отдельные очаги возгорания, при этом на температурной кривой наблюдались сильные отклонения, свидетельствующие о значительном тепловыделении (рис. 9). Такое поведение является следствием нарушения геометрии образцов и разрушения защитной оксидной плены на их поверхности. Иттрий и гадолиний, содержащиеся в сплаве, образуют достаточно плотную поверхностную оксидную плену, защищающую сплав от окисления [25; 26]. При плавлении образцов и изменении их геометрии оксидная плена, существующая на поверхности сплава, теряет сплошность

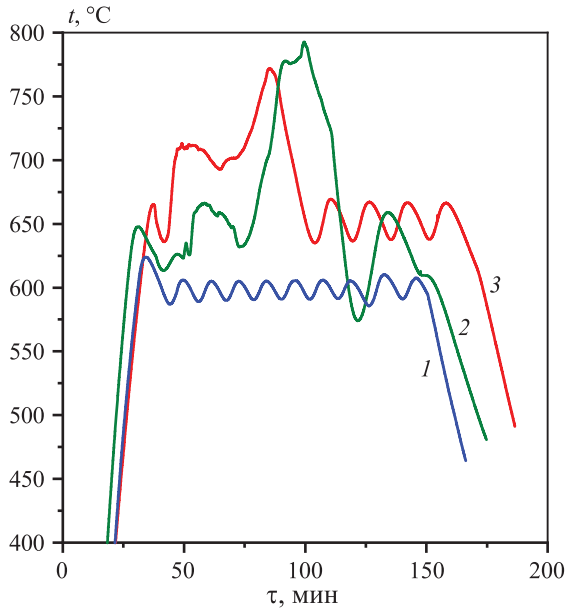

Рис. 9. Испытание на возгорание для сплава GEWZ522K на воздухе при t = 600 °С (***1***), 625 °С (***2***), 650 °С (***3***)

Fig. 9. Ignition test for the GEWZ522K alloy in air at t = 600 °C (***1***), 625 °C (***2***), 650 °C (***3***)

и не успевает восстановиться в условиях проводимого эксперимента, что ведет к появлению очагов возгорания. Таким образом, сплав достаточно стоек к возгоранию, вплоть до расплавления.

Выводы

1. Структура литого сплава GEWZ522K состоит из дендритов твердого раствора на основе магния αMg и эвтектических интерметаллических фаз, находящихся между их ветвями. Также в структуре сплава присутствуют точечные выделения циркония, образующегося сразу после снижения температуры сплава ниже ликвидуса. При этом сплав имеет равновесный интервал кристаллизации около 120 °С, что меньше, чем для большинства промышленных литейных магниевых сплавов по ГОСТ 2856-79. В структуре сплава присутствуют два типа интерметаллидов с РЗЭ: $Mg_{41}RE_5$, где RE, в основном, представляет собой смесь Nd и Y, и соединение $GdMg_5$, содержащее в основном гадолиний.

2. Определена оптимальная температура высокотемпературного отжига сплава на твердый раствор, равная 530±5 °С, при которой в αMg практически полностью растворяются все фазы, кроме Zr. Время высокотемпературного отжига зависит от толщины стенки отливки и составляет около 8—10 ч. После закалки такой сплав может быть подвергнут старению, при котором будут выделяться метастабильные и стабильные упрочняющие частицы, содержащие РЗЭ. Однако расчет полностью неравновесной кристаллизации по модели Шейла—Гулливера дает температуру неравновесного солидуса в 520 °С. Это надо учитывать при составлении программы термообработки во избежание подплавления неравновесной эвтектики.

3. В результате термической обработки по режиму Т6 достигается значительное упрочнение сплава. Наилучшие показатели упрочнения достигаются при температуре старения, равной 250 °С. При этом условный предел текучести сплава после термообработки достаточно высок и составляет $\sigma_{0,2}$ = 227±6,5 МПа. Относительное удлинение δ = 4,7±1,6 %. Предел прочности на растяжение сплава в настоящем исследовании составил $\sigma_в$ ~ 325 МПа, независимо от температуры старения. Твердость сплава после старения находится в районе 110 НВ.

4. Структура сплава после термической обработки практически однофазная и представляет собой твердый раствор, в котором в результате ста-

рения образовались микроскопические частицы-упрочнители. Скопления таких частиц, имеющих больший размер, чем в других местах, наблюдаются вокруг первичных кристаллов Zr. Предсказанная расчетом фаза LPSO в заметных количествах в структуре сплава обнаружена не была.

5. Скорость коррозии сплава после термообработки выше, чем у промышленного сплава МЛ10, полученного и испытанного в аналогичных условиях. Это связано с тройным увеличением суммарного содержания РЗЭ в исследуемом сплаве относительно сплава МЛ10 и, как следствие, с большим количеством катодных частиц, образующихся в результате старения сплава и обладающих большей суммарной поверхностью. Они формируют электропары с твердым раствором на основе магния, где протекает гальваническая коррозия в среде электролита.

6. При непрерывном поступлении воздуха к поверхности образца очаги возгорания появляются при t = 625 °C. При этом иттрий и гадолиний в составе сплава расходуются на образование плотной оксидной плены на поверхности металла.

Список литературы/References

1. Weiler J.P. A review of magnesium die-castings for closure applications. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019;7(2):297—304. https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.005
2. Kulekci M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2008;39:851—865. https://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2
3. Zhang J., Liu S., Wu R., Hou L., Zhang M. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg—Gd and Mg—Y systems. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2018;6(3):277—291. https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.001
4. Yang Y., Xiong X., Chen J., Peng X., Chen D., Pan F. Research advances in magnesium and magnesium alloys worldwide in 2020. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;9(3):705—747. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.04.001
5. Fan J.F., Yang Ch.L., Han G., Fang S., Yang W.D., Xu B.S. Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(5):2137—2142. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.168
6. Aydin D.S., Bayindir Z., Hoseini M., Pekguleryuz M.O. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg—Nd alloys. Part I: The oxidation of dilute alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;569:35—44. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.130
7. Морозова Г.И. Фазовый состав и коррозионная стойкость магниевых сплавов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2008;3(633):8—12. Morozova G.I. Phase composition and corrosion resistance of magnesium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 2008;50:100—104. https://doi.org/10.1007/s11041-008-9020-9
8. Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Tarytina I.E., Timofeev V.N., Balakhchi E.E. Peculiarities of the phase relations in Mg-rich alloys of the Mg—Nd—Y system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004;367(1—2):17—19. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.004
9. Rokhlin L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals: Structure and properties. 1st ed. London: CRC Press, 2003. 256 p. https://doi.org/10.1201/9781482265163
10. Gao L., Chen R.S., Han E.H. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;481(1-2): 379—384. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.131
11. Stulikova I., Smola B., Cizek J., Kekule T., Melikhova O., Kudrnova H. Natural and artificial aging in Mg—Gd binary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;738: 173—181. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.026
12. Wei X., Jin L., Dong S., Wang F., Dong J. Effect of Zn/(Gd + Y) ratio on the microstructure evolution and mechanical properties of Mg—Gd—Y—Zn—Zr alloy. *Materials Characterization*. 2020;169:110670. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110670
13. Zheng J., Yan Z., Ji J., Shi Y., Zhang H., Zhang Z., Xue Y. Effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure evolution of Mg—9.5Gd—4Y—2.2Zn—0.5Zr alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022;10(4):1124—1132. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.018
14. Liu W., Zhou B., Wu G., Zhang L., Peng X., Cao L. High temperature mechanical behavior of low-pressure sand-cast Mg—Gd—Y—Zr magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019;7(4):597—604. https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.07.006
15. Колтыгин А.В., Павлов А.В., Баженов В.Е., Белов В.Д. Высокопрочный литейный магниевый сплав: Патент 2786785 (РФ). 2022.
16. Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Sung M.C., Park S.H., Tselovalnik Yu.V., Stepashkin A.A., Rizhsky A.A., Belov M.V., Belov V.D., Malyutin K.V. Development of Mg—Zn—Y—Zr casting magnesium alloy with high thermal conductivity. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;9(5):1567—1577. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.020
17. Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P.F.,

Sundman B. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *CALPHAD*. 2002;26(2):273—312. https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8

18. Thermo-Calc software TCMG4: TCS Mg-based alloys database. Version 4. https://thermocalc.com/products/databases/magnesium-based-alloys/ (accessed: 01.05.2022).
19. Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012;8(3):925—936. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.014
20. ASTM Standard G1-03. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
21. Zhou B., Liu W., Wu G., Zhang L., Zhang X., Ji H., Ding W. Microstructure and mechanical properties of sand-cast Mg—6Gd—3Y—0.5Zr alloy subject to thermal cycling treatment. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020;43:208—219. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.013
22. He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Gao X., Nie J.F., Ding W.J. Precipitation in a Mg—10Gd—3Y—0.4Zr (wt.%) alloy during isothermal ageing at 250 °C. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;421(1—2):309—313. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.046
23. Баженов В.Е., Санников А.В., Саидов С.С., Рижский А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Юдин В.А. Влияние содержания легирующих элементов и скорости охлаждения на коррозионную стойкость сплава МЛ10. *Литейное производство*. 2020;(12):13—18.
Bazhenov V.E., Sannikov A.V., Saidov S.S., Rizhskii A.A., Koltygin A.V., Belov V.D., Yudin V.A. Effect of alloying elements content and cooling rate on corrosion resistance of ML10. *Liteinoe proizvodstvo*. 2020;(12):13—18. (In Russ.).
24. Kubásek J., Vojtěch D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg—RE (RE = Gd, Y, Nd) alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(5):1215—1225. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62586-8
25. Баженов В.Е., Баранов И.И., Лысковичч А.А., Колтыгин А.В., Санников А.В., Кярамян К.А., Белов В.Д., Павлинич С.П. Исследование литейных, механических, коррозионных свойств и пожароопасности магниевых сплавов МЛ-ОПБ и EWZ43. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(1):39—55. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55
Bazhenov V.E., Baranov I.I., Lyskovich V.V., Koltygin A.V., Sannikov A.V., Kyaramyan K.A., Belov V.D., Pavlinich S.P. Investigation of castability, mechanical, corrosion properties and flammability of ML-OPB and EWZ43 magnesium alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(1):39—55. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-1-39-55
26. Tekumalla S., Gupta M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review. *Materials & Design*. 2017;113:84—98. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.103

Информация об авторах

Андрей Вадимович Колтыгин – к.т.н., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
https://orcid.org/0000-0002-8376-0480
E-mail: misistlp@mail.ru

Александр Валерьевич Павлов – аспирант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0009-0001-1934-0107
E-mail: pavloveone@mail.ru

Вячеслав Евгеньевич Баженов – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0003-3214-1935
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Олеся Дмитриевна Гнатюк – студент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0009-0005-5881-5135
E-mail: olessya1234@mail.ru

Information about the authors

Andrei V. Koltygin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS).
https://orcid.org/0000-0002-8376-0480
E-mail: misistlp@mail.com

Aleksandr V. Pavlov – Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0009-0001-1934-0107
E.mail: pavloveone@mail.ru

Viacheslav E. Bazhenov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0003-3214-1935
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Olesya D. Gnatyuk – Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0009-0005-5881-5135
E-mail: olessya1234@mail.ru

Иван Ильич Баранов – студент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-0465-7865
E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Владимир Дмитриевич Белов – д.т.н., заведующий кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Ivan I. Baranov – Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-0465-7865
E-mail: baranov.wania@yandex.ru

Vladimir D. Belov – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Вклад авторов

А.В. Колтыгин – формирование основной концепции, обработка результатов исследований, написание текста статьи.

А.В. Павлов – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

В.Е. Баженов – обработка результатов исследований, редактирование текста статьи.

О.Д. Гнатюк– подготовка образцов, проведение экспериментов.

И.И. Баранов – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

В.Д. Белов – общее руководство, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors

A.V. Koltygin – conceptualization, experimental data analysis, manuscript writing.

A.V. Pavlov – conducted experiments, analyzed experimental data.

V.E. Bazhenov – analyzed experimental data, edited the manuscript.

O.D. Gnatyuk – prepared samples, performed experiments.

I.I. Baranov – conducted experiments, analyzed experimental data.

V.D. Belov – supervision, manuscript editing.

Статья поступила в редакцию 03.04.2023, доработана 19.06.2023, подписана в печать 23.06.2023
The article was submitted 03.04.2023, revised 19.06.2023, accepted for publication 23.06.2023

УДК 669.715 : 669.046.516.4 : 669.046.52
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-47-56

Научная статья
Research article

Влияние различных титансодержащих добавок на эффективность модифицирования эвтектического сплава системы алюминий–кремний

А.Д. Шляпцева, И.А. Петров, А.П. Ряховский

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

✉ Анастасия Дмитриевна Шляпцева (shlyaptsevaad@mai.ru)

Аннотация: Изучено влияние титана, в зависимости от способа его ввода в расплав, на структуру и механические свойства эвтектического силумина АК12. Приведены результаты исследований как при одиночном введении титана (расчетное содержание Ti – 0,1 мас.%) различными способами (лигатурой Al–4%Ti, оксидом TiO_2, солью K_2TiF_6, Ti-губкой), так и при совместных добавках титана и стандартного флюса (62,5 % NaCl + 12,5 % KCl + 25 % NaF). Исследования осуществляли путем качественного и количественного анализа макро- и микроструктур сплавов, данных спектрального анализа и механических свойств (предела прочности на разрыв и относительного удлинения). Установлено, что титан оказывает влияние на структуру эвтектического силумина и наиболее эффективен при совместном введении со стандартным флюсом. При этом эффективность модифицирования силуминов титаном зависит от способа его ввода в расплав. Отмечено положительное влияние титана, введенного с помощью фтористой соли K_2TiF_6, лигатуры Al–4%Ti и титановой губки, на измельчение макрозерна, уменьшение расстояния между ветвями дендритов второго порядка твердого раствора (α-Al), а также на диспергирование эвтектического кремния. Наиболее перспективным способом комплексного модифицирования силуминов является совместное введение титансодержащих веществ и флюса на основе солей натрия. Такие составы оказывают комплексное влияние на структуру силумина, заключающееся в одновременном модифицировании различных структурных составляющих алюминиево-кремниевых сплавов. В зависимости от вида титансодержащего вещества при совместной обработке с флюсом относительное удлинение сплава достигает 9,7–11,1 %, что более чем в 4 раза превышает этот показатель для немодифицированного сплава и на 17–37 % выше, чем у сплава, модифицированного натрием. Предел прочности составляет 171–193 МПа, что на 22–38 % больше, чем у немодифицированного сплава, и на 7–21 % выше по сравнению со сплавом, модифицированным натрием.

Ключевые слова: литейные алюминиевые сплавы, титан, натрий, комплексное модифицирование, эвтектический кремний, твердый раствор, макро- и микроструктура, спектральный анализ.

Для цитирования: Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П. Влияние различных титансодержащих добавок на эффективность модифицирования эвтектического сплава системы алюминий–кремний. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):47–56. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-47-56

Influence of various titanium-containing additives on the modification efficiency of aluminum–silicon eutectic alloy

A.D. Shlyaptseva, I.A. Petrov, A.P. Ryakhovskiy

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe Highway, Moscow, 125993, Russia

✉ Anastasiya D. Shlyaptseva (shlyaptsevaad@mai.ru)

Abstract: This study investigates the impact of titanium addition to the eutectic silumin AK12 melt, considering various methods of addition. The research results encompass the sole introduction of titanium (at a calculated amount of 0.1 wt.%) through different forms/methods, such as the Al–4%Ti ligature, TiO_2 oxide, K_2TiF_6 salt, and Ti sponge. Additionally, the study explores the combined addition of titanium and a standard

© 2023 г. А.Д. Шляпцева, И.А. Петров, А.П. Ряховский

flux (comprising 62.5 % NaCl + 12.5 % KCl + 25 % NaF). The research involved qualitative and quantitative analyses of macro- and microstructures, spectral analysis data, and mechanical properties (tensile strength and relative elongation) of the alloys. The findings highlight that titanium has a positive influence on the structure of eutectic silumin, with the most effective results achieved when combined with the standard flux. However, the efficiency of silumin modification with titanium varies depending on the method of addition. Specifically, the introduction of titanium in the form of K_2TiF_6 fluoride salt, Al–4%Ti ligature, and titanium sponge positively affected macro grain refinement, reduced the spacing between the secondary dendrite arms of the solid solution (α-Al), and enhanced the dispersion of eutectic silicon. The most promising approach for complex silumin modification involves the joint introduction of titanium-containing substances and a sodium salt-based flux. This combination has a multifaceted impact on the silumin structure, leading to the simultaneous modification of various structural components in aluminum–silicon alloys. Depending on the type of titanium-containing substance, when processed alongside flux, the alloy achieves a relative elongation ranging from 9.7 % to 11.1 %, exceeding the same parameter for the unmodified alloy by more than 4 times and surpassing the sodium-modified alloy's relative elongation by 17–37 %. Furthermore, the ultimate strength reaches levels of 171–193 MPa, representing a 22–38 % improvement compared to the unmodified alloy and a 7–21 % increase compared to the sodium-modified alloy.

Keywords: cast aluminum alloys, titanium, sodium, complex modification, eutectic silicon, solid solution, macro- and microstructure, spectral analysis.

For citation: Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovskiy A.P. Influence of various titanium-containing additives on the modification efficiency of aluminum–silicon eutectic alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):47–56. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-47-56

Введение

Сплавы системы «алюминий—кремний» широко применяются при производстве фасонного литья в авиастроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности. Высокие литейные свойства позволяют получать из этих сплавов сложные тонкостенные и герметичные отливки. Недостатком силуминов являются низкие механические свойства при литье в землю, что объясняется, в первую очередь, формированием грубой микроструктуры сплава. Известно, что литейные сплавы системы Al—Si используются для получения отливок литьем в землю только в модифицированном виде [1; 2].

Для модифицирования эвтектики в расплав доэвтектических и эвтектических силуминов вводят поверхностно-активные элементы — такие, как натрий, стронций и др. [1; 2]. Под воздействием этих модифицирующих добавок частицы эвтектического кремния при кристаллизации измельчаются и принимают глобулярную форму. В результате повышаются механические свойства сплава, особенно его относительное удлинение.

Для измельчения зерен твердого раствора на базе алюминия (α-Al) в расплав деформируемых и литейных алюминиевых сплавов, в том числе силуминов, вводят зародышеобразующие элементы — Ti, Zr, Sc и др. [1; 3; 4]. При этом эффективность измельчения зерна деформируемых сплавов отличается от таковой в доэвтектических силуминах. Так, известно, что повышенное содержание кремния в сплаве снижает степень измельчения зерна [5].

Среди наиболее эффективных модификаторов α-Al в сплавах на основе алюминия можно отметить титан. Модифицирование титаном получило широкое распространение применительно к доэвтектическим сплавам с содержанием кремния менее 7 % [1]. При введении его в расплав в количестве 0,05—0,15 % образуются дополнительные центры кристаллизации $TiAl_3$, измельчаются зерна твердого раствора на базе алюминия (α-Al) и значительно повышаются литейные и механические свойства сплавов [1; 6].

Однако имеющиеся в научно-технической литературе данные по модифицирующему влиянию титана (до 0,2 мас.%) на доэвтектические (содержащие более 7 % Si) и эвтектические силумины весьма противоречивы. Считается, что модифицирование таких сплавов титаном не должно вызывать существенного измельчения структуры, так как титан модифицирует дендриты α-Al, а основной структурной составляющей, которая обусловливает комплекс механических свойств силуминов, является кремниевая эвтектика [7; 8].

Кроме этого, в работах [3, 9—11] показано, что значительное количество кремния (7—13 мас.%) снижает эффективность измельчения зерна литейных Al—Si-сплавов, модифицированных титаном. Объясняется это тем, что в расплаве образуются и растут интерметаллиды TiAlSi: $(Al,Si)_3Ti$, $(Al,Si)_2Ti$ и др. В результате уменьшается количество частиц $TiAl_3$, являющихся центрами кристаллизации.

Тем не менее отмечается [12—17] положительное влияние титана на структуру до- и эвтектических силуминов. Так, в работе [12] изучено влияние титана, введенного с помощью лигатуры Al—5Ti, на структуру и механические свойства сплава Al—10%Si. Показано, что добавление 0,5 мас.% Al—5Ti способствует измельчению дендритов (α-Al) и обеспечивает мак-

симальное увеличение доли твердого раствора по площади шлифа. Как следствие, повышаются предел прочности при растяжении и относительное удлинение сплава на 9 и 49 % соответственно по сравнению с немодифицированным сплавом.

В работах [13; 14] показано положительное влияние титана, введенного лигатурами Al—10%Ti, Al—5%Ti—1%B, в сочетании со стронцием на измельчение зерен (α-Al) сплава Al—7%Si—Mg. При комплексной обработке расплава титаном и стронцием увеличивается степень измельчения частиц эвтектического кремния по сравнению со сплавом с добавлением только Sr. Автором [2] это объясняется тем, что кремниевая эвтектика приобретает модифицированный характер, так как, являясь ведомой фазой, кристаллизуется в ограниченном пространстве между осями дендритов, расстояние между которыми уменьшается под воздействием модификатора — титана.

Также титан хорошо сочетается с такими модификаторами эвтектического кремния, как натрий [17], стронций [13; 14; 18], барий [19; 20] и др. Поэтому титансодержащие добавки, например соль K_2TiF_6, диоксид титана TiO_2, входят в состав некоторых комплексных модифицирующих флюсов для силуминов, оказывающих влияние на различные структурные составляющие сплавов [19; 20].

Цель настоящего исследования — изучение влияния титана на структуру и свойства эвтектического силумина в зависимости от способа его ввода в расплав: лигатурой Al—4%Ti; титановой губкой; солью K_2TiF_6; диоксидом титана TiO_2. Также исследовали влияние титансодержащих добавок при совместном введении со стандартным флюсом, модифицирующим эвтектику в силуминах состава, %: 62,5NaCl + 12,5KCl + 25NaF.

Материалы и методика эксперимента

В качестве модельного сплава был выбран силумин эвтектического состава АК12, химический состав которого, согласно данным спектрального анализа, следующий, мас.%:

Al	Основа	Ti	0,0031
Si	11,53	Zn	0,0092
Cu	0,0021	Mo	0,0026
Mg	0,0006	Fe	0,358
Mn	0,0026		

Для модифицирования силуминов использовали титансодержащие добавки: диоксид титана TiO_2 (ТУ 6-10-1356-73), лигатуру Al—4%Ti (ГОСТ 11739.20-99), соль K_2TiF_6 (ТУ 20.13.62-023-69886968-2017), титановую губку марки ТГ-90 (ГОСТ 17746-79), а также стандартный флюс состава 62,5 % NaCl (ГОСТ 4233-77) + 12,5 % KCl (ГОСТ 4568-95) + 25 % NaF (ГОСТ 4463-76) [21]. Количество вводимых Ti-добавок определялось из расчета содержания титана в веществе 0,1 мас.%. Титановую губку вводили с учетом 5 % угара, стандартный флюс — в количестве 1,5 % от массы плавки.

Фтористые и хлористые соли (NaF, KCl, NaCl, K_2TiF_6), а также порошок диоксида титана перед плавкой просушивались при t = 150÷200 °C в течение 2 ч для удаления влаги.

Экспериментальные плавки проводились в электрической печи сопротивления. Каждый эксперимент повторяли 3 раза.

Обработку расплава лигатурой Al—4%Ti и титановой губкой осуществляли при температурах 740 и 800 °C соответственно. После замешивания, растворения и выдержки выполняли дегазацию расплава аргоном.

Комплексную обработку лигатурой Al—4%Ti и стандартным флюсом, а также титановой губкой и стандартным флюсом производили последовательно. Сначала обрабатывали расплав лигатурой при t = 740 °C и губкой при t = 800 °C, после замешивания и выдержки вводили стандартный флюс при t = 740 °C.

При обработке расплава солью K_2TiF_6, стандартным флюсом и диоксидом титана TiO_2 расплав предварительно дегазировали аргоном, а затем, при t = 750, 740 и 780 °C соответственно, засыпали добавки на поверхность расплава.

Комплексную обработку стандартным флюсом и солью K_2TiF_6 осуществляли последовательно. Сначала обрабатывали расплав стандартным флюсом при t = 740 °C, далее, после замешивания и выдержки, вводили соль K_2TiF_6 при t = 750 °C. Комплексную обработку диоксидом титана и стандартным флюсом производили совместно при t = 780 °C.

После обработки добавками расплав выстаивали 15 мин, с поверхности снимали шлак и выполняли заливку образцов для механических испытаний в песчано-глинистую форму при температуре 710 °C.

Определение механических свойств (предела прочности на разрыв и относительного удлинения) проводили с помощью испытательной системы «Instron 5982» (Instron, США).

Для оценки макро- и микроструктур образцов

сплава АК12 готовили шлифы по принятым методикам. Макрошлифы травили 10 %-ным раствором хлористой меди и осветляли в концентрированной азотной кислоте.

Микроструктурные исследования проводили на универсальном исследовательском микроскопе «Olympus GX51» (Olympus Corp., Япония), оснащенном анализатором изображений «Image-Pro» (Media Cybernetics, США).

Дисперсность эвтектики оценивали по средней длине частиц кремния в эвтектических колониях ($\bar{l}_{Si}$). Средний размер зерна ($\bar{d}$) определяли методом случайных секущих как отношение длины секущей к числу пересечений секущей с границами зерна. Для анализа распределения дендритов твердого раствора по площади шлифа устанавливали расстояние между дендритными осями второго порядка SDAS ($\bar{\lambda}_2$) [22]. Для корректного анализа проводили не менее 50 измерений, а полученные значения усредняли. Статистический анализ результатов исследования $\bar{l}_{Si}$ и $\bar{\lambda}_2$ проведен с применением компьютерной программы «Statistica 10».

Изучение химического (элементного) состава опытных образцов осуществляли с использованием искрового оптико-эмиссионного спектрометра Q4 TASMAN-170 (Bruker Quantron GmbH, Германия).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали, что титан, введенный с помощью титансодержащих добавок, оказывает влияние на свойства и структуру сплава АК12 (рис. 1).

Повышение механических свойств сплава и измельчение его структурных составляющих наблюдаются при введении всех составов, за исключением одиночного введения диоксида титана, когда отсутствует переход титана в сплав (рис. 1, *д*).

При одиночном введении титановой губки, лигатуры и соли происходит повышение механических свойств по сравнению с исходным сплавом: относительное удлинение (δ) возрастает в 2,5, 2,2 и 3,1 раза соответственно, предел прочности ($\sigma_в$) увеличивается на 24, 19 и 25 % соответственно.

Согласно данным спектрального анализа (рис. 1, *в*), при обработке каждой титансодержащей добавкой из рассмотренных отмечается высокая степень усвоения расплавом модифицирующего элемента: выход титана из лигатуры — 100 %, из соли и губки — 80 %.

Повышение механических свойств сплава является следствием модифицирования структуры. Согласно данным качественного (рис. 2) и количественного (рис. 1, *г*—*е*) структурного анализа, модифицирование сплава АК12 титансодержащими добавками способствует, в первую очередь, уменьшению расстояния между дендритными осями второго порядка ($\bar{\lambda}_2$) твердого раствора на основе алюминия (α-Al) (рис. 1, *д*).

В результате модифицирования дендриты приобретают более компактную морфологию — по сравнению с исходным сплавом $\bar{\lambda}_2$ уменьшается в 1,5—2,0 раза (рис. 2, *в2*, *г2*, *д2*). Также титан способствует измельчению макрозерна (более чем в 5 раз) (рис. 1, *г*; рис. 2, *в3*, *г3*, *д3*).

Однако титан, введенный лигатурой, титановой губкой и солью K_2TiF_6, оказывает влияние не только на дендриты твердого раствора (α-Al) и макрозерно, но и приводит к уменьшению среднего размера кремния в эвтектике (рис. 2, *в1*, *г1*, *д1*). По сравнению с исходным сплавом средний размер кремния сокращается в 1,5, 2,5 и 3,5 раза соответственно (рис. 1, *е*). Модифицирование титансодержащими веществами вызывает измельчение дендритов α-Al, уменьшение междендритных расстояний и разделение эвтектики на микрообъемы, расположенные в межосных пространствах. Эвтектика кристаллизуется в более ограниченном пространстве между ветвями дендритов, а измельчение кремния происходит в результате ограничения возможности его роста в таких микрообъемах. Эта гипотеза согласуется с работами [23; 24].

При этом соль K_2TiF_6 способствует большему измельчению эвтектики по сравнению с другими титансодержащими добавками. Предполагается, что причина этого заключается в дополнительном влиянии на эвтектику калия, содержащегося в соли и являющегося модификатором эвтектики поверхностно-активного действия [25]. Дополнительное влияние губки на измельчение эвтектического кремния, вероятно, связано с длительным временем выдержки сплава (>30 мин) при повышенной температуре (>780 °С) [26].

Для исследований комплексного влияния добавки титана его вводили совместно с флюсом на основе солей натрия и калия. Стандартный Na-содержащий флюс широко используется для модифицирования эвтектики в силуминах [1; 2]. Согласно адсорбционной теории модифицирования, натрий, являясь поверхностно-активным элементом, адсорбируется на поверхности растущих кристаллов кремния, что приводит к их замедленному

росту. В результате в переохлажденных условиях создается тонкая модифицированная структура сплава.

Относительное удлинение сплава АК12, модифицированного Na-содержащим флюсом, выше, чем при обработке всеми ранее исследуемыми титансодержащими добавками, и достигает значения 8,1 %, что в 3 раза больше, чем без модифицирования. Флюс оказывает модифицирующее влияние на эвтектический кремний (рис. 3, *а1*), однако не влияет на расстояние между дендритами 2-го порядка и диаметр макрозерна (рис. 3, *а2*, *а3*).

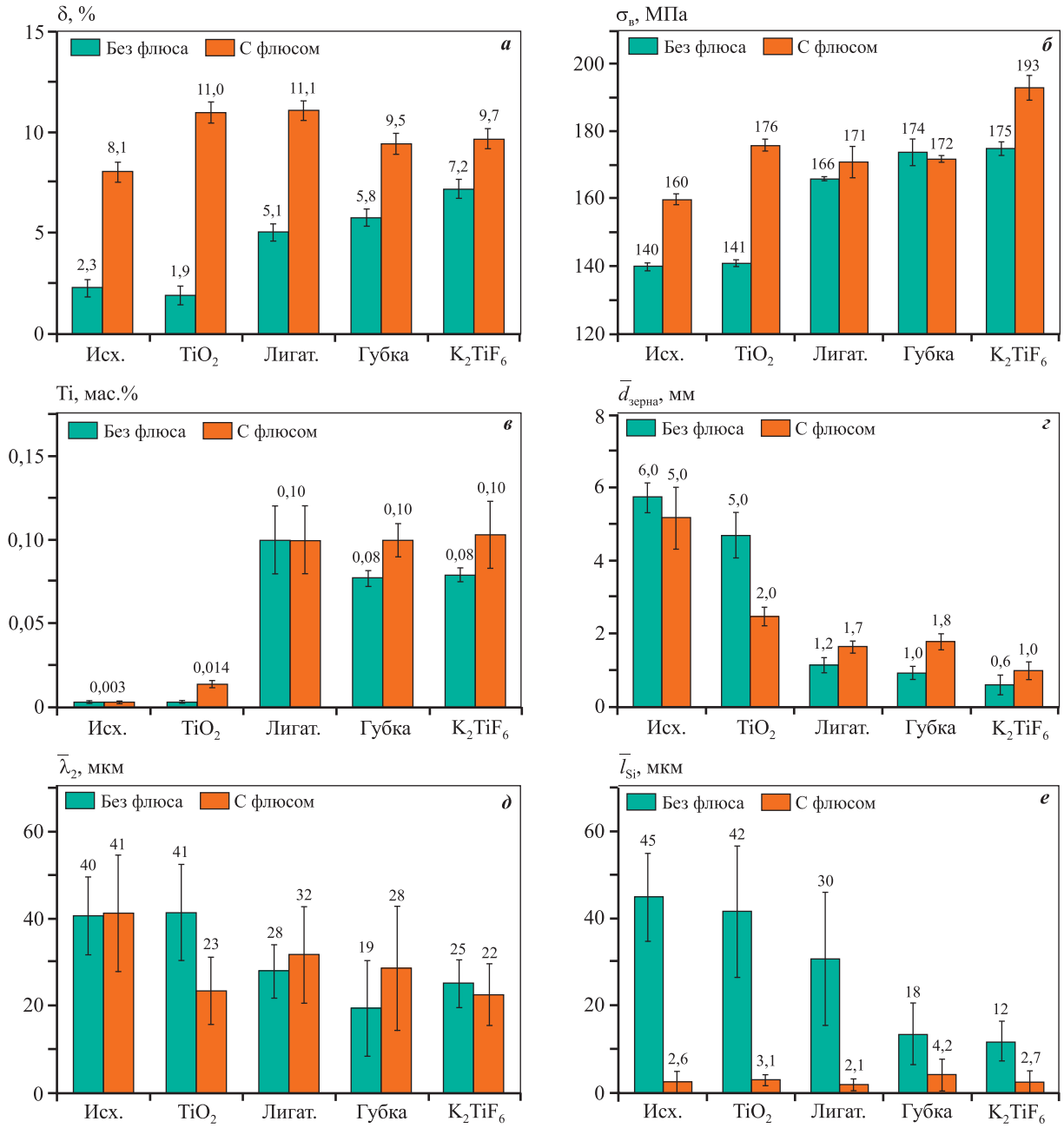

Рис. 1. Влияние способов ввода титана на механические свойства и параметры структуры сплава АК12

а – относительное удлинение; ***б*** – предел прочности на разрыв; ***в*** – содержание титана в сплаве, по данным спектрального анализа; ***г*** – средний диаметр макрозерна; ***д*** – среднее расстояние между дендритными осями второго порядка; ***е*** – средняя длина частиц эвтектического кремния

Fig. 1. The influence of different titanium introduction methods on the mechanical properties and structural parameters of the AK12 alloy

а – relative elongation; ***б*** – tensile strength; ***в*** – titanium content in the alloy according to spectral analysis data; ***г*** – average diameter of the macro grain; ***д*** – average secondary dendrite arm spacing; ***е*** – average length of eutectic silicon particles

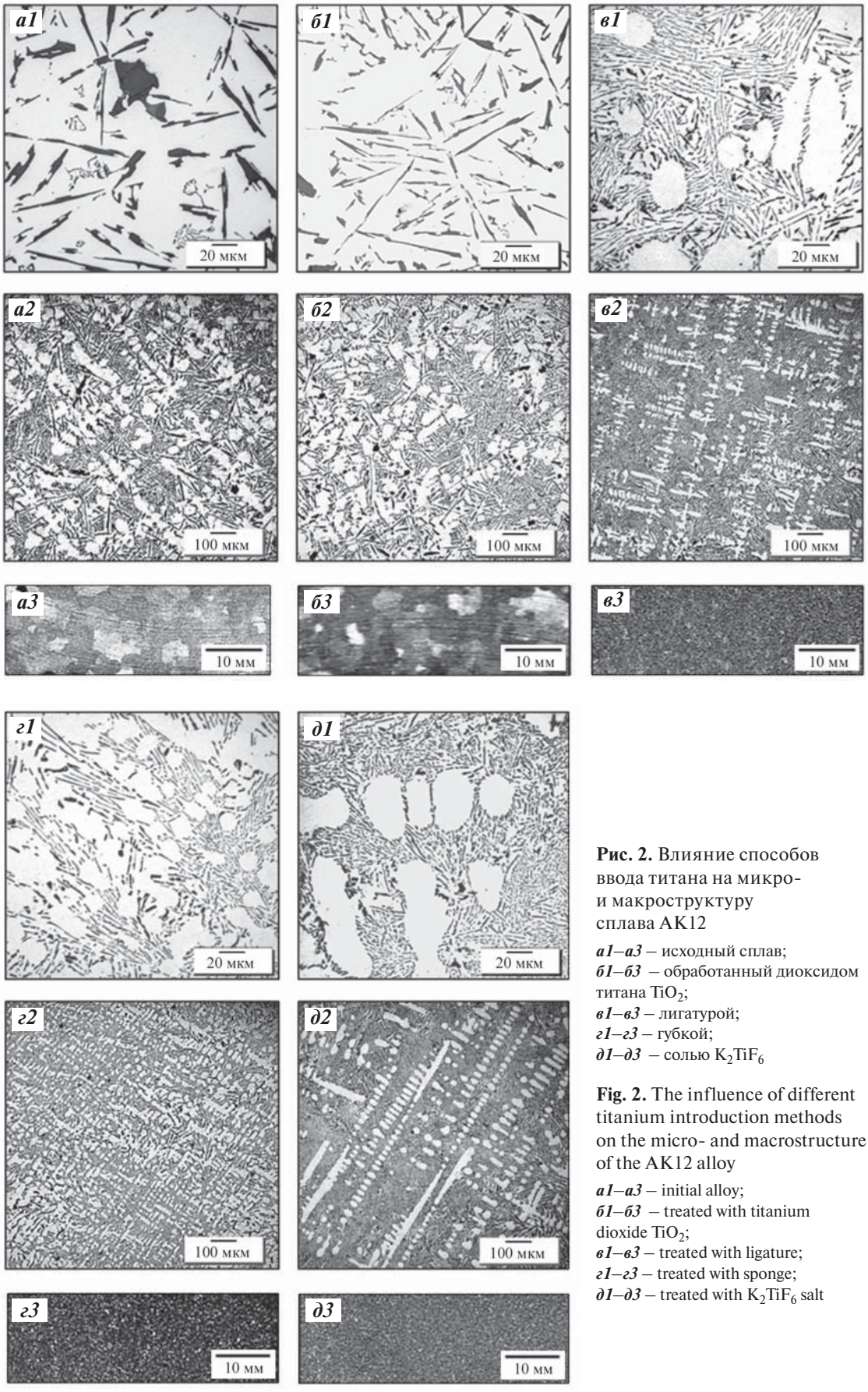

Рис. 2. Влияние способов ввода титана на микро- и макроструктуру сплава АК12

а1–а3 – исходный сплав;
б1–б3 – обработанный диоксидом титана TiO_2;
в1–в3 – лигатурой;
г1–г3 – губкой;
д1–д3 – солью K_2TiF_6

Fig. 2. The influence of different titanium introduction methods on the micro- and macrostructure of the AK12 alloy

а1–а3 – initial alloy;
б1–б3 – treated with titanium dioxide TiO_2;
в1–в3 – treated with ligature;
г1–г3 – treated with sponge;
д1–д3 – treated with K_2TiF_6 salt

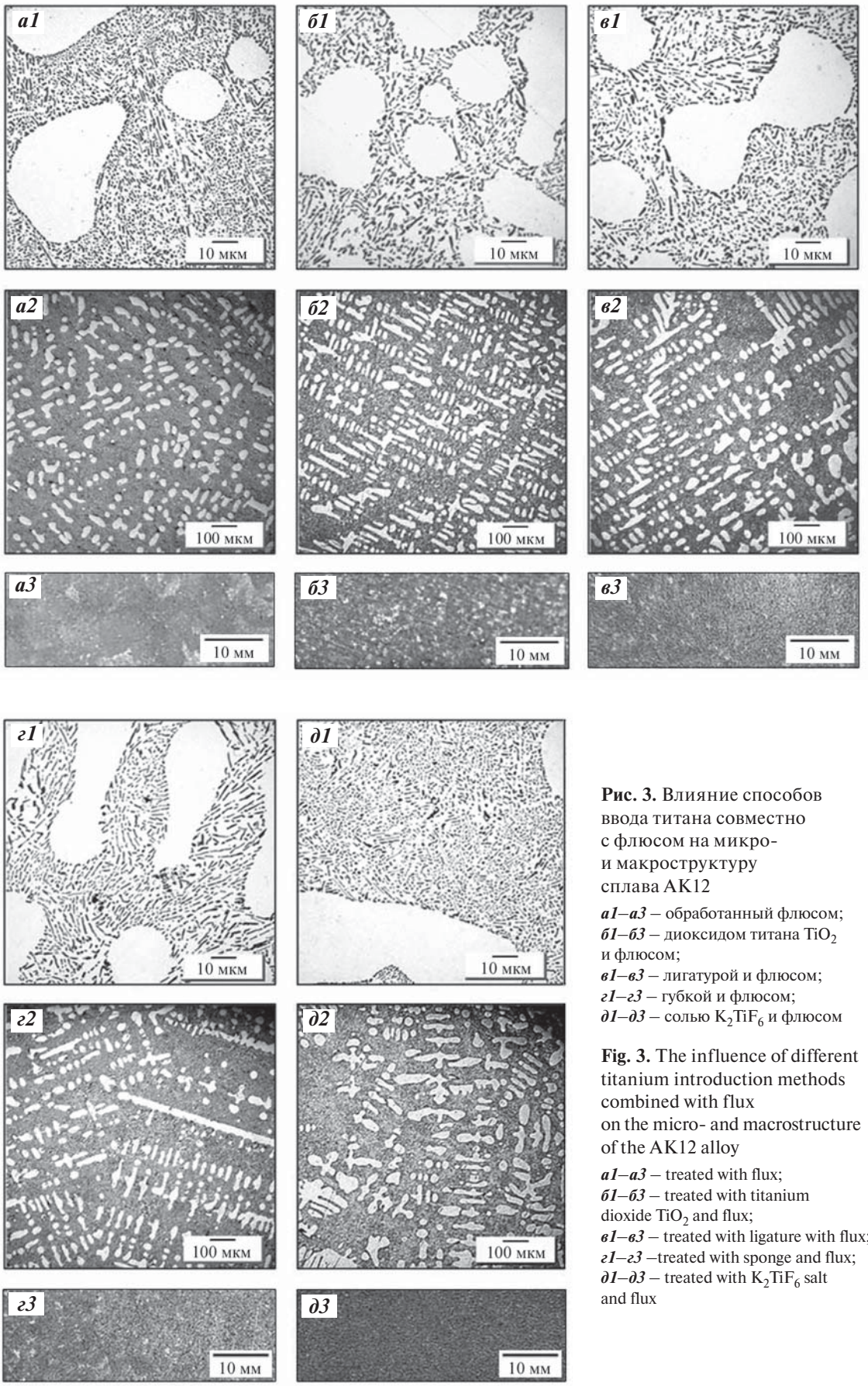

Рис. 3. Влияние способов ввода титана совместно с флюсом на микро- и макроструктуру сплава АК12

а1–а3 – обработанный флюсом;
б1–б3 – диоксидом титана TiO_2 и флюсом;
в1–в3 – лигатурой и флюсом;
г1–г3 – губкой и флюсом;
д1–д3 – солью K_2TiF_6 и флюсом

Fig. 3. The influence of different titanium introduction methods combined with flux on the micro- and macrostructure of the AK12 alloy

а1–а3 – treated with flux;
б1–б3 – treated with titanium dioxide TiO_2 and flux;
в1–в3 – treated with ligature with flux;
г1–г3 –treated with sponge and flux;
д1–д3 – treated with K_2TiF_6 salt and flux

Совместное введение флюса и титансодержащих добавок (диоксида титана TiO_2, лигатуры и соли K_2TiF_6) способствует еще большему повышению уровня свойств. По сравнению с обработкой натрийсодержащим флюсом показатель δ оказался выше на 36, 37 и 20 %, $\sigma_в$ — на 10, 7 и 21 % соответственно. Титановая губка совместно с флюсом также обусловливает повышение свойств, однако в меньшей степени (δ выше на 17 %, $\sigma_в$ — на 7,5 %).

Более высокие механические свойства сплава связаны с измельчением структуры, особенно дендритов твердого раствора (α-Al) (рис. 3, *б2*, *в2*, *г2*, *д2*), и макроструктуры (рис. 3, *б3*, *в3*, *г3*, *д3*). Так, добавление титансодержащих добавок к флюсу практически не влияет на степень измельчения эвтектического кремния (рис. 3, *б1*, *в1*, *г1*, *д1*). При модифицировании натрием и титаном, так же как и при модифицировании только натрием, кремний в эвтектике глобулярный, сильно измельченный (по сравнению с исходным сплавом средняя длина частиц кремния уменьшается в 10—20 раз). Добавление Ti-содержащих добавок к натриевому флюсу приводит к сокращению расстояния между дендритными осями в 1,3—1,9 раза (рис. 1, *д*), диаметра макрозерна — в 2—4 раза (рис. 1, *г*), и, как следствие, наблюдается повышение свойств сплава.

Стандартный флюс способствует повышению выхода титана из диоксида титана (с 0 до 14 %) в расплаве. Такое влияние объясняется тем, что фторидно-хлоридный флюс понижает межфазное натяжение, улучшает смачивание твердых оксидных частиц расплавом [27; 28]. Кроме того, диоксид титана растворяется во фтористых солях. Это приводит к алюминотермическому восстановлению диоксида титана до титана в расплаве силумина, и в результате повышается усвояемость титана расплавом [17].

Несомненным положительным эффектом модифицирования силуминов титаном является длительность сохранения модифицирующего воздействия. Согласно ранее проведенным исследованиям, титан, введенный с помощью K_2TiF_6 [20] и TiO_2 [19], при его содержании в сплаве, равном 0,05—0,15 % в зависимости от состава комплексных флюсов, оказывает модифицирующий эффект в течение 5 ч и после нескольких переплавов.

Выводы

1. Показан положительный эффект применения титана для модифицирования эвтектического силумина. Титан в количестве 0,05—0,1 мас.% оказывает положительное влияние на структуру и механические свойства сплава АК12. Однако уровень свойств и степень модифицирования структуры зависят от способа ввода титана. При его введении без флюса наиболее эффективным является способ ввода с помощью соли K_2TiF_6.

2. Отмечено положительное влияние титана, введенного с помощью соли K_2TiF_6, лигатуры Al—4%Ti и Ti-губки, на измельчение макрозерна, уменьшение расстояния между дендритными осями второго порядка α-твердого раствора, а также на диспергирование эвтектического кремния сплава АК12.

3. Наиболее эффективным способом ввода титана в расплав силумина является совместное введение титансодержащих веществ и флюса на основе солей натрия из расчета 0,1 % Ti и 1,5 % флюса от массы плавки. Такие составы оказывают комплексное влияние на структуру силумина, заключающееся в одновременном измельчении макрозерна, уменьшении расстояния между дендритными осями второго порядка твердого раствора (α-Al) за счет титана, измельчении и облагораживании кремния в эвтектике с помощью натрия. В результате относительное удлинение модифицированного сплава АК12 при литье в песчано-глинистую форму достигает 9,5—11,1 %, предел прочности — 171—193 МПа.

Список литературы/References

1. Напалков В.И., Махов С.В., Поздняков А.В. Модифицирование алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2017. 348 с.
2. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 92 с.
3. Easton M.A., Qian M., Prasad A., StJohn D.H. Recent advances in grain refinement of light metals and alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 2016;20(1):13—24. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2015.10.001
4. Feng Gao, Zhongyun Fan. Solute effect on grain refinement of Al- and Mg-alloys: An overview of the recent advances made by the LiME research hub. *Metals.* 2022;12(9):1488. https://doi.org/10.3390/met12091488
5. Joachim Gröbner, Djordje Mirković, Rainer Schmid-Fetzer. Thermodynamic aspects of grain refinement of Al—Si alloys using Ti and B. *Materials Science and Engineering: A.* 2005;395(1):10—21. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.11.048

6. Ahmad Mostafa. Mechanical properties and wear behavior of aluminum grain refined by Ti and Ti + B. *International Journal of Surface Engineering and Interdisciplinary Materials Science*. 2019;7(1):1—19. https://doi.org/10.4018/IJSEIMS.2019010101
7. Белов Н.А., Алабин А.Н., Карачарова Е.Г., Емелина Н.Б. О целесообразности легирования силуминов добавками титана и циркония. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2010;(4):46—52.
Belov N.A., Alabin A.N., Karacharova E.G., Emelina N.B. Appropriateness of doping silumins with titanium and zirconium additives. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2010;51(4):308—315. https://doi.org/10.3103/S1067821210040097
8. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2010. 511 с.
9. Muzaffer Zeren, Erdem Karakulak. Influence of Ti addition on the microstructure and hardness properties of near-eutectic Al—Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;450(1—2):255—259. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.131
10. Himmler David, Randelzhofer Peter, Körner Carolin. Formation kinetics and phase stability of in-situ Al_3Ti particles in aluminium casting alloys with varying Si content. *Results in Materials*. 2020;7:100103. https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100103
11. Shant Prakash Gupta. Intermetallic compounds in diffusion couples of Ti with an Al—Si eutectic alloy. *Materials Characterization*. 2002;49(4):321—330. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00342-X.
12. Liu Ya-ling, Wu Chang-jun, Tu Hao, Lu Xiao-wang, Wang Jian-hua, Su Xu-ping. Microstructure and mechanical properties of Al—10Si alloy modified with Al—5Ti. *China Foundry*. 2018;15:405—410. https://doi.org/10.1007/s41230-018-8034-1
13. Golbahar B., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Effect of grain refiner on the tensile and impact properties of Al—Si—Mg cast alloys. *Materials & Design (1980—2015)*. 2014;56:468—479. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.058
14. Lee Ji-Young, Lee Jung-Moo, Son Kwang-Suk, Jang Jae-il, Cho Young-Hee. A study on the interaction between a Sr modifier and an Al—5Ti—1B grain refiner in an Al—7Si—0.35Mg casting alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;938:168598. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168598
15. Wu Yuna, Zhang Jianfeng, Liao Hengcheng, Li Gaiye, Wu Yuping. Development of high performance near eutectic Al—Si—Mg alloy profile by micro alloying with Ti. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;660:141—147. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.083
16. Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И. Влияние способов получения лигатуры AlTi на ее структуру и эффективность при модифицировании алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018;(4):45—52.
Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I. Influence of methods of producing the AlTi master alloy on its structure and efficiency in the grain refinement of aluminum alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(5):512—519. https://doi.org/10.3103/S1067821218050115
17. Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovskii A.P. Prospects of using titanium dioxide as a component of modifying composition for aluminum casting alloys. *Materials Science Forum*. 2019;946:636—643. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.636
18. Mallapur D.G., Kori S.A., Udupa K.R. Influence of Ti, B and Sr on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy. *Journal of Materials Science*. 2011;46:1622—1627. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4977-3
19. Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovsky A.P., Medvedeva E.V., Tcherdyntsev V.V. Complex structure modification and improvement of properties of aluminium casting alloys with various silicon content. *Metals*. 2021;11(12):1946. https://doi.org/10.3390/met11121946
20. Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С., Бобрышев Б.Л., Шляпцева А.Д. Перспективы использования углеродсодержащего материала для обработки силуминов. *Литейщик России*. 2016;(1):28—32.
Petrov I.A., Ryakhovskii A. P., Moiseev V.S., Bobryshev B.L., Shlyaptseva A.D. Perspectives for use of carbon-containing materials for treatment of silumins. *Liteishchik Rossii*. 2016;(1):28—32. (In Russ.).
21. Галдин Н.М., Чернега Д.Ф., Иванчук Д.Ф. Цветное литье: Справочник. М.: Машиностроение, 1989. 528 с.
22. Henk G. Merkus. Particle size measurements: Fundamentals, practice, quality. Springer Science+Business Media, 2009. 534 p.
23. Боом Е.А. Природа модифицирования сплавов типа силумин. М.: Металлургия, 1972. 69 с.
24. Mondolfo L.F. Aluminium alloys, structure and properties, London; Boston: Butterworths, 1976. 971 p.
25. Ashtari P., Tezuka H., Sato T. Modification of Fe-containing intermetallic compounds by K addition to Fe-rich AA319 aluminum alloys. *Scripta Materialia*. 2005;53(8):937—942. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.06.022
26. Деев В.Б., Феоктистов А.В., Селянин И.Ф., Швидков Н.И., Зайнутдинов Х.Ф. Влияние режимов высокотемпературной обработки расплавов на фор-

мирование структуры и свойства силуминов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* 2003;(10): 28—31.

Deev V.B., Feoktistov A.V., Selyanin I.F., Shvidkov N.I., Zainutdinov K.F. Influence of high-temperature treatment of melt on silumin structure and properties. *Steel in Translation*. 2003;33(10):20—24.

27. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002. 376 с.
28. Zhang G., Lu W., Wu X., Yang B., Tan Y., Xu Z., Tang H., Zeng J., Wang J. A new strategy on designing fluxes for aluminum alloy melt refinement. *Materials.* 2023;16(6):2322. https://doi.org/10.3390/ma16062322

Информация об авторах

Анастасия Дмитриевна Шляпцева – к.т.н., ст. преподаватель кафедры 1101 Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (МАИ).
https://orcid.org/0000-0001-9081-9930
E-mail: shlyaptsevaad@mai.ru

Игорь Алексеевич Петров – к.т.н., доцент кафедры 1101 МАИ.
https://orcid.org/0000-0001-6393-1900
E-mail: petrovia2@mai.ru

Александр Павлович Ряховский – к.т.н., доцент кафедры 1101 МАИ.
https://orcid.org/0009-0005-5444-7558
E-mail: fpk-mati@mail.ru

Information about the authors

Anastasiya D. Shlyaptseva – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department 1101, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI).
https://orcid.org/0000-0001-9081-9930
E-mail: shlyaptsevaad@mai.ru

Igor' A. Petrov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department 1101 of MAI.
https://orcid.org/0000-0001-6393-1900
E-mail: petrovia2@mai.ru

Aleksandr P. Ryakhovsky – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department 1101 of MAI.
https://orcid.org/0009-0005-5444-7558
E-mail: fpk-mati@mail.ru

Вклад авторов

А.Д. Шляпцева – определение цели работы, проведение испытаний, обработка и анализ результатов исследований, написание и подготовка статьи.

И.А. Петров – проведение экспериментальных плавок и испытаний, обработка и анализ результатов исследований, написание и подготовка статьи.

А.П. Ряховский – обработка и анализ результатов исследований, написание и подготовка статьи.

Contribution of the authors

A.D. Shlyaptseva – defined the research objectives, conducted testing, processed and analyzed the study results, and contributed to writing and preparing the article.

I.A. Petrov – conducted experimental melting and testing, processed and analyzed research results, and contributed to writing and preparing the article.

A.P. Ryakhovsky – processed and analyzed research results and contributed to writing and preparing the article.

Статья поступила в редакцию 27.04.2023, доработана 06.07.2023, подписана в печать 11.07.2023
The article was submitted 03.04.2023, revised 19.06.2023, accepted for publication 23.06.2023

УДК 55.09.33
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

Научная статья
Research article

Исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства сплавов Al–Cu–Li

А.А. Ашмарин[1], М.И. Гордеева[2], С.Я. Бецофен[2], А.А. Лозован[2], R. Wu[3], С.С. Александрова[2], А.А. Селиванов[4], А.Н. Быкадоров[2], Д.А. Прокопенко[2]

[1] **Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН**
119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49

[2] **Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)**
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

[3] **Harbin Engineering University**
P.R. China, 150001, Harbin, Nantong Str., 145

[4] **Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»**
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио, 17

✉ Сергей Яковлевич Бецофен (s.betsofen@gmail.com)

Аннотация: Методами высокотемпературной рентгенографии, количественного фазового анализа и измерения механических свойств при растяжении определяли корреляционные соотношения характеристик термического расширения (ТКЛР) и фазового состава с усредненными значениями по 3-м направлениям в листах пределов текучести и модулей Юнга сплавов системы Al–Cu–Li: 1441, В-1461, В-1469, В-1480 и В-1481. Содержание меди в твердом растворе и массовые доли фаз $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ оценивали с помощью оригинальной методики, основанной на измерении периода решетки α-твердого раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового составов сплавов. Показано, что с увеличением отношения лития к меди в сплавах от 0,32 до 1,12 повышается доля $\delta'(Al_3Li)$-фазы от 6,3–8,4 мас.% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 16,0–17,3 мас.% в сплавах 1441 и В-1461 за счет снижения количества $T_1(Al_2CuLi)$-фазы от 5 до 1 мас.%. Это приводит к увеличению модуля Юнга от 75 до 77 ГПа из-за возрастания суммарной доли интерметаллидов и к снижению предела текучести от 509 до 367 МПа из-за уменьшения количества T_1-фазы, поскольку эффект упрочнения T_1-фазы в 3–4 раза превосходит упрочнение от выделения δ'-фазы, что не может быть скомпенсировано повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что модуль Юнга при этом увеличивается, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз близки и возрастание суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества T_1-фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения твердого раствора, зависит также от характеристик присутствующих в сплаве интерметаллидных фаз, что расширяет возможности интерпретации результатов измерения ТКЛР.

Ключевые слова: сплавы Al–Cu–Li, количественный фазовый анализ, высокотемпературная рентгенография, ТКЛР, модуль Юнга, предел текучести.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-00098) и Китайского фонда естественных наук (52261135538).

Для цитирования: Ашмарин А.А., Гордеева М.И., Бецофен С.Я., Лозован А.А., Wu R., Александрова С.С., Селиванов А.А., Быкадоров А.Н., Прокопенко Д.А. исследование влияния фазового состава на термическое расширение и механические свойства сплавов Al–Cu–Li. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2023;29(5):57–68. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

© 2023 г. А.А. Ашмарин, М.И. Гордеева, С.Я. Бецофен, А.А. Лозован, R. Wu, С.С. Александрова, А.А. Селиванов, А.Н. Быкадоров, Д.А. Прокопенко

Investigation into the impact of phase composition on the thermal expansion and mechanical properties of Al–Cu–Li alloys

A.A. Ashmarin[1], M.I. Gordeeva[2], S.Ya. Betsofen[2], A.A. Lozovan[2], R. Wu[3], S.S. Alexandrova[2], A.A. Selivanov[4], A.N. Bykadorov[2], D.A. Prokopenko[2]

[1] **Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences**
49 Leninskiy Prosp., Moscow, 119334, Russia

[2] **Moscow Aviation Institute (National Research University)**
4 Volokolamskoe Highway, Moscow, 125993, Russia

[3] **Harbin Engineering University**
145 Nantong Str., Harbin 150001, P.R. China

[4] **All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center "Kurchatov Institute"**
17 Radio Str., Moscow, 105005, Russia

✉ Sergey Ya. Betsofen (s.betsofen@gmail.com)

Abstract: The study employed high-temperature *X*-ray diffraction, quantitative phase analysis, and tensile mechanical property measurements to investigate the relationship between coefficient of thermal expansion (CTE) and phase composition, along with the average yield strengths and Young's moduli of Al–Cu–Li alloys in three different sheet orientations: 1441, V–1461, V–1469, V–1480, and V–1481. The copper content within the solid solution and the mass fractions of the $T_1(Al_2CuLi)$ and $\delta'(Al_3Li)$ phases were determined using an innovative technique based on measuring the lattice distance of the α solid solution, Vegard's law, and balance equations for the elemental and phase compositions of the alloys. It was observed that as the lithium-to-copper ratio in the alloys increased from 0.32 to 1.12, the proportion of the $\delta'(Al_3Li)$ phase increases from 6.3–8.4 wt.% in V–1481, V–1480 and V–1469 alloys to 16.0–17.3 wt.% in 1441 and V–1461 alloys, accompanied by a decrease in the $T_1(Al_2CuLi)$ phase from 5 to 1 wt.%. This led to an increase in the Young's modulus from 75 to 77 GPa due to higher overall proportion of intermetallic compounds and a reduction in yield strength from 509 to 367 MPa due to the decrease in the T_1 phase. This decrease in yield strength resulted from the fact that the hardening effect of the T_1 phase was 3–4 times greater than that of the δ′ phase, and this couldn't be offset by an increase in the total intermetallic compound proportion. The observed increase in Young's modulus indicated that the elastic properties of the intermetallic phases were similar, and the rise in the total fraction of intermetallic compounds compensated for the decrease in the T_1 phase. Furthermore, it was demonstrated that CTE, as measured based on the thermal expansion of the solid solution, also depended on the characteristics of the intermetallic phases present in the alloy. This expanded the potential interpretations of CTE measurement results.

Keywords: Al–Cu–Li alloys, quantitative phase analysis, high temperature radiography, CTE, Young's modulus, yield strength.

Acknowledgments: This work received support from the Russian Science Foundation (Grant No. 23-49-00098) and the National Natural Science Foundation of China (52261135538).

For citation: Ashmarin A.A., Gordeeva M.I., Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Wu R., Alexandrova S.S., Selivanov A.A., Bykadorov A.N., Prokopenko D.A. Investigation into the impact of phase composition on the thermal expansion and mechanical properties of Al–Cu–Li alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):57–68. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-57-68

Введение

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является важной характеристикой конструкционных и функциональных материалов, поскольку несоответствие ТКЛР фаз или компонентов приводит к разрушению изделия при термоциклировании. Кроме того, для материалов с некубической решеткой важной проблемой становится анизотропия ТКЛР, которая может привести к несовместности деформации зерен разных ориентаций даже в однофазных сплавах. Экспериментальное определение ТКЛР методом высокотемпературной рентгеновской съемки, в отличие от дилатометрии, позволяет проводить измерение ТКЛР различных фаз в многофазных системах [1], а также в тонких поверхностных слоях и покрытиях [2]. При этом исследования термического расширения в конструкционных материалах направлены в основном на определение величин

ТКЛР дилатометрическим методом, поскольку решаются проблемы совместимости компонентов в композиционных материалах.

Отметим, что в большинстве статей с материаловедческим уклоном часто используют термин «термическое расширение» (thermal expansion) вместо ТКЛР (coefficient of thermal expansion — CTE), акцентируя внимание на физическом, а не на чисто инженерном аспекте этих эффектов. Ряд работ этого направления сконцентрирован на вопросах, связанных с особым классом современных материалов, обладающих отрицательным (negative thermal expansion — NTE) или небольшим положительным (low-positive thermal expansion — PTE) термическим расширением [3—5]. Это достигается за счет сильной анизотропии сил межатомной связи, которая приводит к тому, что величина ТКЛР в каком-то кристаллографическом направлении отрицательна, а в другом положительна. В результате объемная величина ТКЛР в определенном интервале температур рассматривается как нулевое термическое расширение ($<1\cdot10^{-6}$ K^{-1}). Этот эффект имеет место для CrB_2 [3], $Hf_{0,80}Ta_{0,20}Fe_{2,5}$ [4], $Nb_{14}W_3O_{44}$ [5].

Наиболее сильно этот эффект проявляется для графита, в котором из-за отрицательных значений ТКЛР в плоскости базиса и высоких положительных значений ТКЛР вдоль оси «*c*» при термоциклировании возникают высокие напряжения на границах раздела кристаллитов с разной ориентацией, что приводит к преждевременному разрушению материала. Применение изотропного изостатически формованного графита позволяет решить эту проблему [6]. В работе [7] показано, что снижение анизотропии ТКЛР можно получить за счет применения нанографитов в виде углеродных наностенок.

Авторы [8] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции исследовали влияние температуры в интервале от 25 до 1150 °C на фазовое и структурное состояние покрытия NiCrAlY, полученного плазменным распылением. При этом получали информацию о состоянии не только металлических и интерметаллидных фаз (γ-Ni, γ′-Ni_3Al, β-NiAl и α-Cr), но также об окислении покрытия, в том числе образовании термически стимулированных оксидов (TGO).

В работе [9] предложен оригинальный подход к повышению вязкости разрушения керамики α-Al_2O_3 за счет формирования слоистого композита с чередующимися бестекстурными и текстурированными слоями, которые характеризовались различными ТКЛР. Повышенную работу разрушения слоистого композита авторы связывают с контролируемым за счет градиента ТКЛР напряженным состоянием, что является перспективным для повышения пластических характеристик керамик.

Применительно к системам охлаждения с высокой эффективностью теплоотвода разработан [10] композит W—Cu, сочетающий высокую теплопроводность Cu и пониженную за счет W величину ТКЛР ($\sim10\cdot10^{-6}$ K^{-1}), совместимую с величинами ТКЛР электронных компонентов. Методом высокотемпературного синхротронного излучения [11] от комнатной температуры до 950 °C определяли ТКЛР, в том числе анизотропию ТКЛР тетрагональной решетки наночастиц анатаза, легированного Al, In, In + Cr, Ag + Cr. В работе [12] результаты расчетов ТКЛР из первых принципов показали хорошее согласование с экспериментальными данными для Cu (изотропный случай) и AlN (анизотропный случай).

К сожалению, немного работ, в которых термическое расширение используют в металловедческих целях. При всех достоинствах магниевых сплавов применение Mg в электронике сдерживается высоким ТКЛР ($26\cdot10^{-6}$ K^{-1}), поэтому активно ведется поиск легирующих элементов, снижающих ТКЛР магния [13—15]. Исследование влияния содержания Si и Ca на ТКЛР сплавов Mg—Si—Ca показали [13], что добавление 4 мас.% Si снижает ТКЛР чистого Mg от $26\cdot10^{-6}$ до $17{,}98\cdot10^{-6}$ K^{-1} из-за выделения фазы Mg_2Si с низким значением ТКЛР, равным $7{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}. Установлено [16], что в трип-стали ВНС9-Ш в поверхностном слое толщиной ~5 мкм происходит распад ~40 % аустенита, при этом формируются большие сжимающие напряжения. Для интерпретации происходящих в таких тонких слоях процессов эффективно определение величин ТКЛР α- и γ-фаз в трип-стали при различных термомеханических воздействиях [17].

Перспективный подход к анализу характеристик многофазных систем демонстрирует работа [1], в которой методом высокотемпературной рентгенографии (от комнатной до температуры 400 °C) измерены ТКЛР твердого раствора, кремния и 6 интерметаллидных фаз в литейных сплавах Al—9,5Si—5,1Cu—0,5Fe, Al—12,5Si—3,9Cu—2,8Ni—0,7Mg—0,4Mn, Al—9,6Si—4,4Ni—0,5Fe, Al—9,5Si—2,5Mn—0,5Fe. Важно отметить, что составы сплавов выбирались с учетом получения отчетливой дифракции от интерметаллидов, что позволило определить значения ТКЛР вдоль различных кри-

сталлографических осей тетрагональной Al_2Cu, моноклинной Al_9FeNi, гексагональной Al_3Ni_2, орторомбической Al_3Ni и тригональной Al_7Cu_4Ni. Это дало возможность выявить корреляции с механическими свойствами не только несоответствия с матрицей величин ТКЛР интерметаллидов, но также их анизотропии. Результаты [1] показывают, что проблемы совместимости значений ТКЛР имеют значение не только для покрытия с подложкой и компонентов композита, но также и для твердого раствора и интерметаллидных частиц. Важно также исследовать корреляции величин ТКЛР с механическими и служебными свойствами сплавов и покрытий.

Сплавы системы Al—Li находят широкое применение в аэрокосмической технике благодаря уникальному сочетанию низкой плотности, требуемой прочности и исключительно высоких, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, значений модуля упругости [18]. В настоящее время развивается направление исследований нового поколения материалов для самолетостроения — слоистых алюмостеклопластиков (СИАЛов) на базе системы Al—Cu—Li. Это позволит на 8—10 % повысить модуль упругости и на 5—7 % снизить плотность СИАЛов [19; 20]. Тем не менее оптимизация составов сплавов с целью получения максимальных прочностных или упругих свойств осложняется методическими проблемами оценки упругих свойств. В этом плане перспективным представляется поиск корреляций между упругими модулями и величинами ТКЛР сплавов системы Al—Cu—Li.

В настоящей работе рассмотрены корреляции характеристик ТКЛР со свойствами сплавов Al—Cu—Li, которые могут способствовать расширению возможностей метода измерения ТКЛР применительно к исследованию и прогнозированию структурно-фазового состояния и свойств этих материалов.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Материалы исследования

В качестве материалов использовали листы толщиной 1—3 мм из сплавов системы Al—Cu—Li: 1441, В-1461, В-1469, В-1480 и В-1481, содержание основных легирующих элементов (Cu и Li) которых приведено в табл. 1. Листы получали прокаткой в ОАО «КУМЗ» (г. Каменск-Уральский), затем их подвергали термообработке — закалке с охлаждением в холодной воде, правке и одноступенчатому, двухступенчатому или трехступенчатому искусственному старению. Испытание образцов из Al—Li-сплавов проводилось на испытательной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS (Германия), оборудованной датчиком силы классом точности 0,5 и датчиком измерения деформации makroXtens (Zwick Roell, Германия) с расчетной длиной 50 мм. Скорость перемещения активного захвата на упругом участке составляла 2 мм/мин с последующим переключением на 5 мм/мин после определения условного предела текучести. Механические свойства при растяжении при комнатной температуре определяли по ГОСТ 1497 и ГОСТ 11701, модуль Юнга — методом регрессии на прямолинейном участке.

1.2. Методы исследования

Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD-600 (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой НА-1001 в атмосферной среде в β-фильтрованном медном излучении в интервале углов $2\theta = 20 \div 60^\circ$ при температурах 20, 100, 150, 200, 300, 400, 500 °С.

Для каждой температуры съемки (t_i) величину периода решетки (a) для рефлекса (hkl) кристалла с кубической решеткой вычисляли из соотношения

$$a_{t_i} = [\lambda/(2\sin\theta)]\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (1)$$

Величины ТКЛР ($\alpha_{100-500}$) определяли для интервала температур 100—500 °С методом наименьших квадратов по наклону прямой в координатах $a_{t_i} - t_i$ (рис. 1).

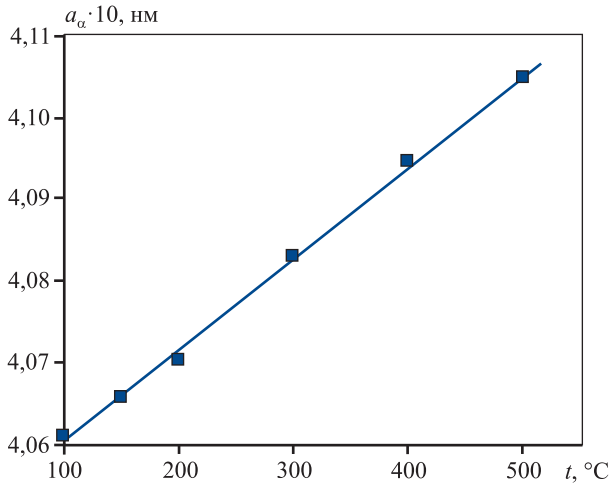

Рис. 1. Зависимость периода решетки от температуры рентгеновской съемки для рефлекса (111) сплава В-1469

Fig. 1. Lattice distance as a function of *X*-ray temperature for the (111) reflection of the V-1469 alloy

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 приведены рентгенограммы 5 сплавов системы Al—Cu—Li, которые отличаются содержанием Cu и Li.

На рентгенограммах присутствуют только рефлексы ГЦК α-твердого раствора, однако соотношение интенсивностей рефлексов меняется от сплава к сплаву, свидетельствуя о разнице в текстурах, что важно для объяснения эффектов анизотропии свойств, которая присуща сплавам этой системы легирования.

Рассчитанные из положения рефлексов на рентгенограммах периоды решетки α-твердого раствора позволяют оценить содержание меди в твердом растворе и массовые доли фаз $T_1(Al_2CuLi)$ и $\delta'(Al_3Li)$ с помощью оригинальной методики,

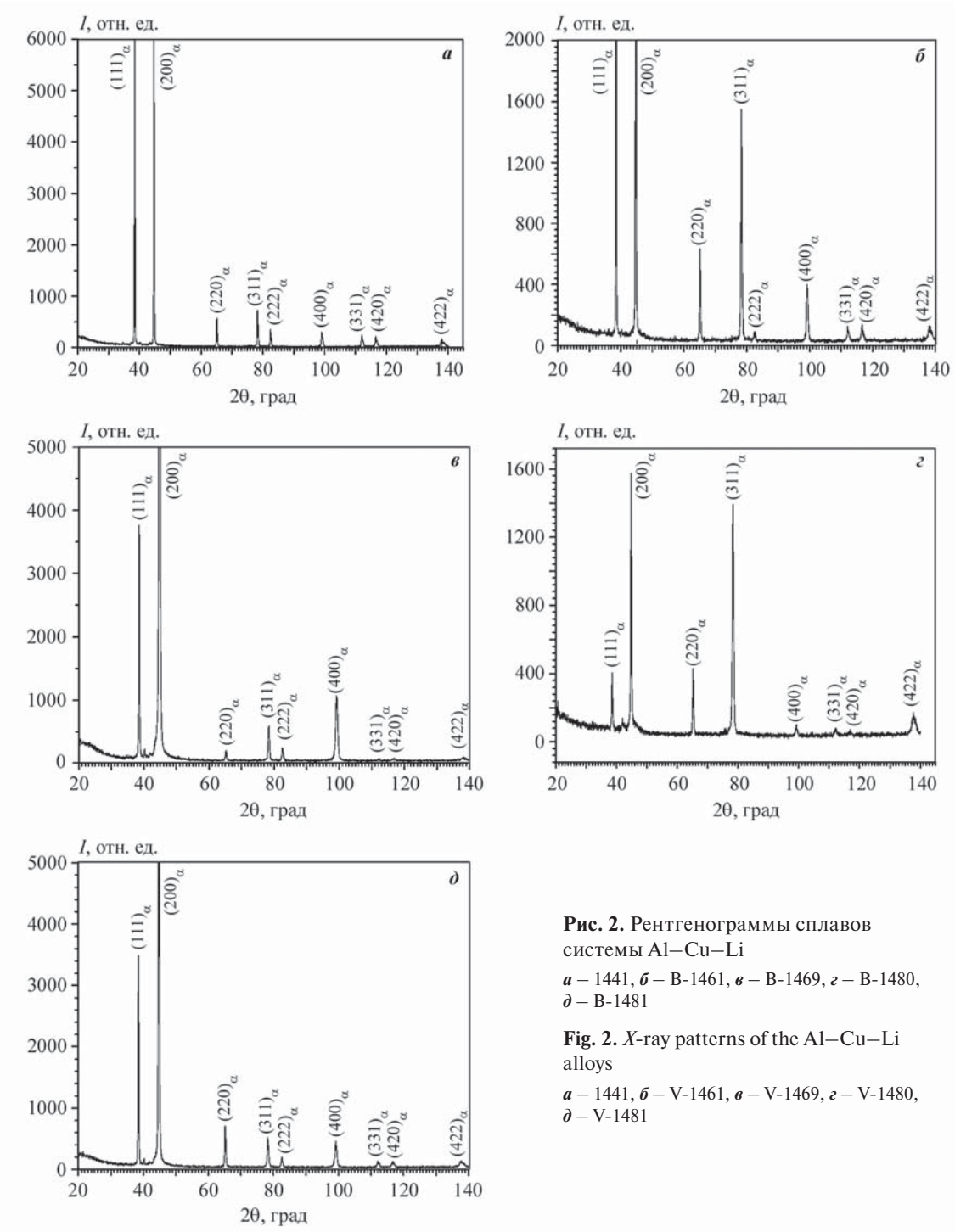

Рис. 2. Рентгенограммы сплавов системы Al–Cu–Li

а – 1441, ***б*** – В-1461, ***в*** – В-1469, ***г*** – В-1480, ***д*** – В-1481

Fig. 2. *X*-ray patterns of the Al–Cu–Li alloys

а – 1441, ***б*** – V-1461, ***в*** – V-1469, ***г*** – V-1480, ***д*** – V-1481

описанной в работе [21]. Эта методика основана на измерении периода решетки α-твердого раствора, законе Вегарда и уравнениях баланса элементного и фазового составов сплавов. Расчетные уравнения для сплавов системы Al—Cu—Li следующие:

$$W_\alpha = \left[(X^{\delta'}_{Li} - X^{T_1}_{Li})(X^0_{Al}X^{T_1}_{Cu} - X^{T_1}_{Al}X^0_{Cu}) - \right.$$
$$\left. - X^{\delta'}_{Al}X^{T_1}_{Cu}(X^0_{Li} - X^{T_1}_{Li})\right] /$$
$$/\left[(X^{\delta'}_{Li} - X^{T_1}_{Li})(100X^{T_1}_{Cu} - X^{\alpha}_{Cu}X^{T_1}_{Cu} - X^{T_1}_{Cu}X^{\alpha}_{Li} - X^{T_1}_{Al}X^{\alpha}_{Cu}) - \right.$$
$$\left. - X^{\delta'}_{Al}X^{T_1}_{Cu}(X^{\alpha}_{Li} - X^{T_1}_{Li})\right]\cdot 100,$$

$$W_{T_1} = \frac{100X^0_{Cu} - X^{\alpha}_{Cu}W_\alpha}{X^{T_1}_{Cu}}, \qquad (2)$$

$$W_{\delta'} = 100 - W_\alpha - W_{T_1},$$

где X^0_{Al}, X^0_{Cu}, X^0_{Li} — концентрации соответственно Al, Cu и Li в сплаве, мас.%; W_α, W_{T_1}, $W_{\delta'}$ — содержания α-, T_1- и δ′-фаз, мас.%; X^{α}_{Al}, X^{α}_{Cu}, X^{α}_{Li}, $X^{T_1}_{Al}$, $X^{T_1}_{Cu}$, $X^{T_1}_{Li}$, $X^{\delta'}_{Al}$, $X^{\delta'}_{Li}$ — концентрации Al, Cu и Li в α-, T_1- и δ′-фазах соответственно.

Значения параметров $X^{\delta'}_{Li}$, $X^{\delta'}_{Al}$, $X^{T_1}_{Al}$, $X^{T_1}_{Cu}$, $X^{T_1}_{Li}$ рассчитываются из стехиометрии $T_1(Al_2CuLi)$ и δ′(Al_3Li)-фаз;

$$X^{\alpha}_{Cu} = \frac{a_\alpha - a_{Al} - 0{,}01W_\alpha X^0_{Mg}(\Delta a/\Delta X)^{\alpha}_{Mg}}{(\Delta a/\Delta X)^{\alpha}_{Cu}},$$

$0{,}01W_\alpha X^0_{Mg}(\Delta a/\Delta X)^{\alpha}_{Mg}$ — изменение параметра решетки из-за наличия в твердом растворе магния, Å; $(\Delta a/\Delta X)^{\alpha}_{Cu}$ — изменение параметра решетки на 1 мас.% Cu, Å/мас.%.

На рис. 3 приведены зависимости массовых долей интерметаллидных фаз для двух из пяти сплавов: 1441 и В-1480. Приведенные зависимости фиксируют очевидную закономерность, что с увеличением отношения содержания лития в сплаве по отношению к содержанию меди в сплаве резко увеличивается доля δ′-фазы и снижается доля тройной фазы. В табл. 1 приведены рассчитанные с помощью уравнений (2) количества интерметаллидных фаз, которые четко подтверждают эту закономерность.

Отношение X^0_{Li}/X^0_{Cu} возрастает от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441. Повышение этого отношения увеличивает долю δ′(Al_3Li)-фазы от 6,3 до 17,3 мас.% и снижает долю фазы $T_1(Al_2CuLi)$ от 5 до 1 мас.%. При этом суммарное количество интерметаллидных фаз повышается, поскольку количество δ′-фазы (6,3—17,3 мас.%) существенно выше, чем T_1-фазы (1—5 мас.%). Следует обратить внимание на тот факт, что суммарное количество интерметаллидных фаз в сплавах существенно больше, чем у остальных алюминиевых сплавов. Только в сплаве В-1481 из-за малого количества лития (1 мас.%) суммарное количество интерметаллидных фаз меньше 10 мас.% (7,5 мас.%). В остальных 4-х сплавах количество интерметаллидов составляет 11,7—18,5 мас.%. Этим объясняется тот факт, что сплавы с литием обладают максимальной для алюминиевых сплавов величиной модуля Юнга.

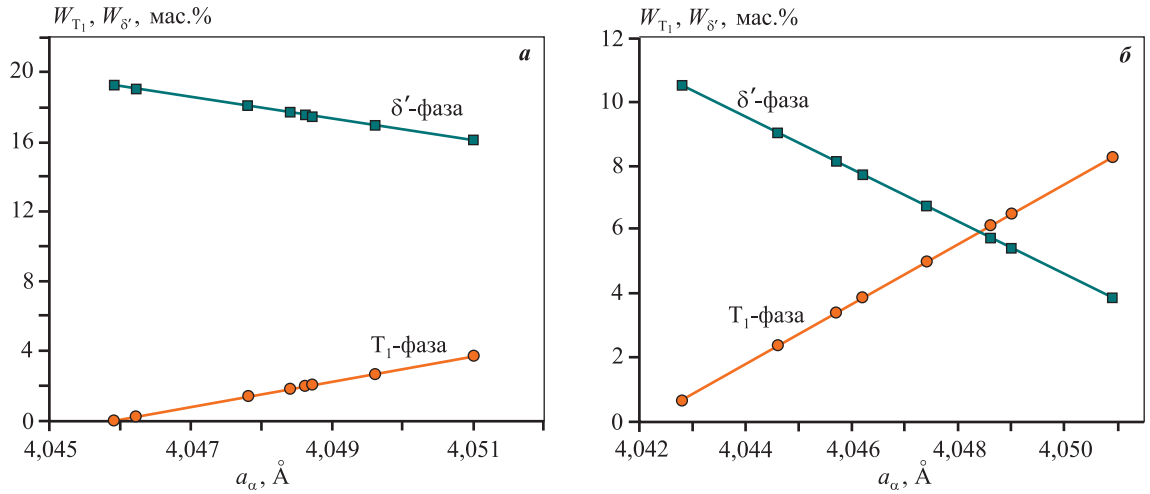

Рис. 3. Зависимости количества T_1 и δ′-фаз от периода решетки α-твердого раствора Al в сплавах системы Al–Cu–Li
а – сплав 1441 (1,6Cu–1,8Li); ***б*** – В-1480 (3,8Cu–1,2Li)

Fig. 3. Fractions of T_1 and δ′ phases as a function of the lattice period of the α-Al-solid solution in Al–Cu–Li alloys
а – alloy 1441 (1.6Cu–1.8Li); ***б*** – V-1480 (3.8Cu–1.2Li)

Таблица 1. **Количество основных легирующих элементов (Cu и Li), мас.%, и содержание T_1- и δ′-фаз, мас.%, в сплавах системы Al–Cu–Li**

Table 1. Primary alloying elements (Cu and Li), wt.%, and content of T_1 and δ′ phases, wt.%, within Al–Cu–Li alloys

Сплав	X^0_{Cu}	X^0_{Li}	X^0_{Li}/X^0_{Cu}	W_{T_1}	$W_{\delta'}$	$W_{T_1} + W_{\delta'}$
В-1480	3,8	1,2	0,32	5,0	6,7	11,7
В-1481	3,0	1,0	0,33	1,2	6,3	7,5
В-1469	3,8	1,3	0,34	4,6	8,4	13,0
В-1461	2,9	1,8	0,62	2,5	16,0	18,5
1441	1,6	1,8	1,12	1,0	17,3	18,3

Таблица 2. **Количество основных легирующих элементов (Cu и Li), величины ТКЛР (α), модуля Юнга (*E*) и предела текучести ($\sigma_{0,2}$) в сплавах системы Al–Cu–Li**

Table 2. Primary alloying elements (Cu and Li), CTE (α), Young's modulus (*E*) and yield strength ($\sigma_{0.2}$) within Al–Cu–Li alloys

Сплав	X^0_{Cu}, мас.%	X^0_{Li}, мас.%	X^0_{Li}/X^0_{Cu}	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	*E*, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа
В-1480	3,8	1,2	0,32	26,2	75,3	509,2
В-1481	3,0	1,0	0,33	26,0	75,1	478,8
В-1469	3,8	1,3	0,34	25,1	74,5	509,2
В-1461	2,9	1,8	0,62	23,6	76,5	468,3
1441	1,6	1,8	1,12	22,8	77,3	366,7

Другой важной особенностью этих сплавов является существенно более выраженная, по сравнению с другими алюминиевыми сплавами, анизотропия механических свойств. При этом кристаллографическая текстура в сплавах с литием практически не отличается от других алюминиевых сплавов. Вероятно, интерметаллидные фазы вносят свой вклад в эффект анизотропии. Изучение анизотропии этих сплавов является самостоятельной задачей и будет предметом нашего следующего исследования. В настоящей работе поставлена задача определить корреляции между химическим и фазовым составами, механическими свойствами и термическим расширением сплавов с литием. Ввиду сложности решения задачи с учетом анизотропии мы усреднили механические свойства, используя известное соотношение для оценки усредненного для листовых материалов коэффициента Ланкфорда:

$$X_{ср} = (X_Д + X_П + 2X_{45°})/4, \quad (3)$$

где $X = E$, $\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ в долевом направлении прокатки (Д), поперечном (П) и под углом 45°.

На рис. 4 в качестве примера анизотропии механических свойств приведены результаты испытания в трех направлениях листа сплава В-1480. Усредненные в соответствии с уравнением (3) механические свойства показаны в табл. 2.

Повышение отношения X^0_{Li}/X^0_{Cu} от 0,32 до 1,12 от сплава В-1480 к сплаву 1441 сопровождается увеличением модуля Юнга и снижением предела текучести этих сплавов (рис. 5, *а*). Тем не менее причины таких изменений отличаются. Возрастание модуля Юнга обусловлено повышением суммарной доли интерметаллидов от 7,5—13,0 мас.% в сплавах В-1481, В-1480 и В-1469 до 18,3—18,5 мас.% в сплавах 1441 и В-1461 (см. табл. 1), при этом уменьшается количество T_1-фазы, приводящее к снижению предела текучести (рис. 5, *б*), поскольку, как было показано в [21], эффект упрочнения T_1-фазы в 3—4 раза превосходит упрочнение от выделения δ′-фазы, поэтому уменьшение количества T_1-фазы для сплавов 1441 и В-1461 не может быть скомпенсировано существенным ростом суммарной доли в них интерметаллидов. Тот факт, что модуль Юнга, в отличие от предела текучести, при этом увеличивается, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и повышение суммарной доли интерметаллидов компенсирует снижение количества T_1-фазы.

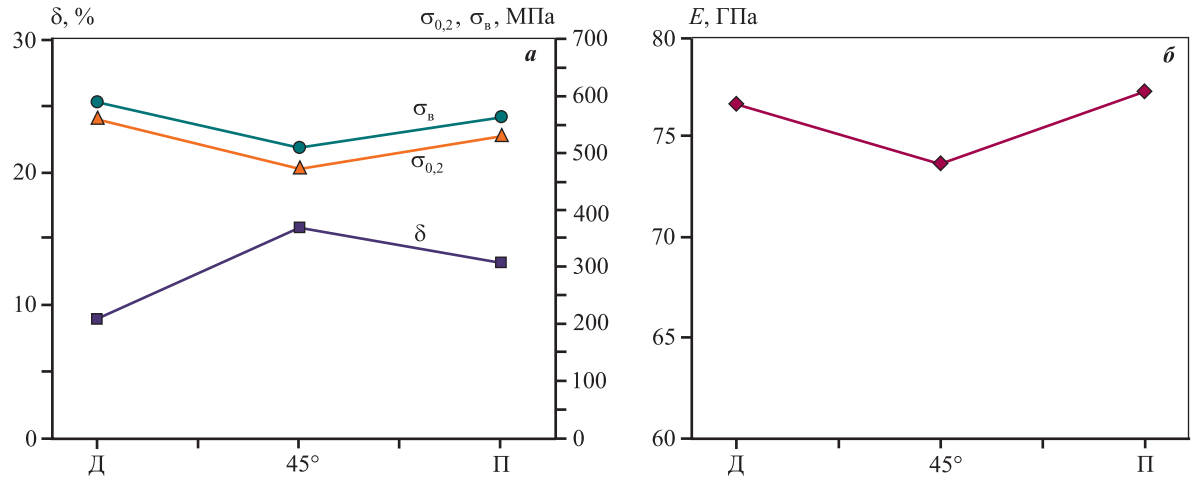

Рис. 4. Механические свойства (δ, $\sigma_{0,2}$, $\sigma_в$, E) листов сплава В-1480 в долевом направлении прокатки (Д), поперечном (П) и под углом 45°

Fig. 4. Mechanical properties (δ, $\sigma_{0.2}$, $\sigma_в$, E) of V-1480 alloy sheets in the longitudinal rolling direction (Д), transverse direction (П) and at a 45°angle

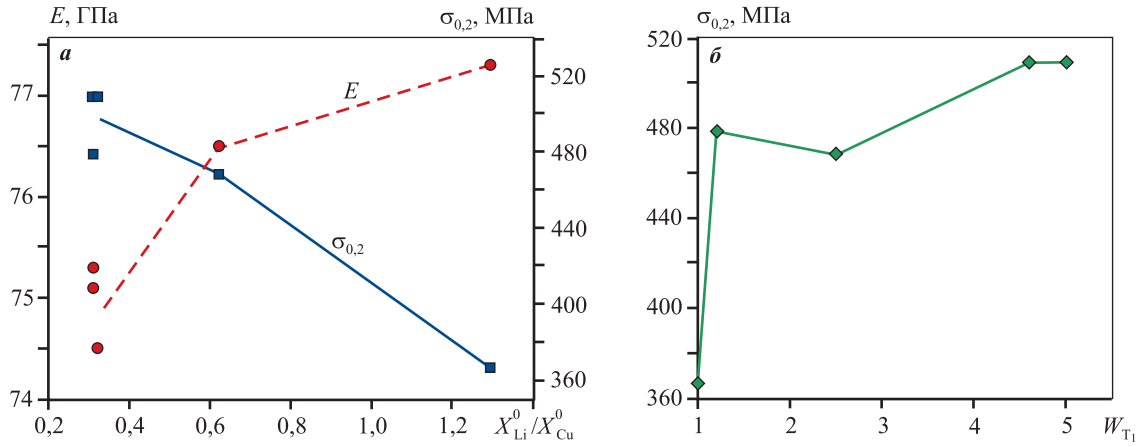

Рис. 5. Зависимости модуля Юнга и предела текучести от соотношения концентраций лития и меди (X^0_{Li}/X^0_{Cu}) (***а***) и зависимость предела текучести от количества T_1-фазы (***б***) в сплавах системы Al–Cu–Li

Fig. 5. Young's modulus and yield strength as functions of the ratio of lithium to copper concentration (X^0_{Li}/X^0_{Cu}) (***a***), and yield strength as a function of the amount of T_1-phase (***б***) in Al–Cu–Li alloys

На рис. 6 приведены совмещенные рентгенограммы рефлексов (200) α-твердого раствора Al для сплавов 1441 и В-1469, полученные съемкой при температурах 20, 100, 200, 300, 400 и 500 °С, которые использовали для вычисления ТКЛР (значения α представлены в табл. 2).

Увеличение отношения X^0_{Li}/X^0_{Cu} от сплава В-1481 к сплаву 1441 сопровождается ростом модуля Юнга и уменьшением величины ТКЛР (рис. 7). Такая закономерность была бы естественной для однофазного сплава, поскольку повышение модуля Юнга свидетельствовало бы об увеличении сил межатомной связи, что должно снижать величину ТКЛР. Однако для сплавов с литием повышенный модуль Юнга обусловлен высокой долей интерметаллидных фаз, которые имеют бóльший, чем у твердого раствора, модуль Юнга. Поэтому уменьшение величины ТКЛР, на первый взгляд, не может быть связано с этим, поскольку измеряли не ТКЛР смеси «твердый раствор + интерметаллиды», как в случае измерения модуля Юнга, а ТКЛР непосредственно твердого раствора.

Таким образом, изменение ТКЛР в сплавах Al—Cu—Li свидетельствует о том, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора, демонстрирует зависимость от присутствующих в твердом растворе интерметаллидных частиц. Наличие такой зави-

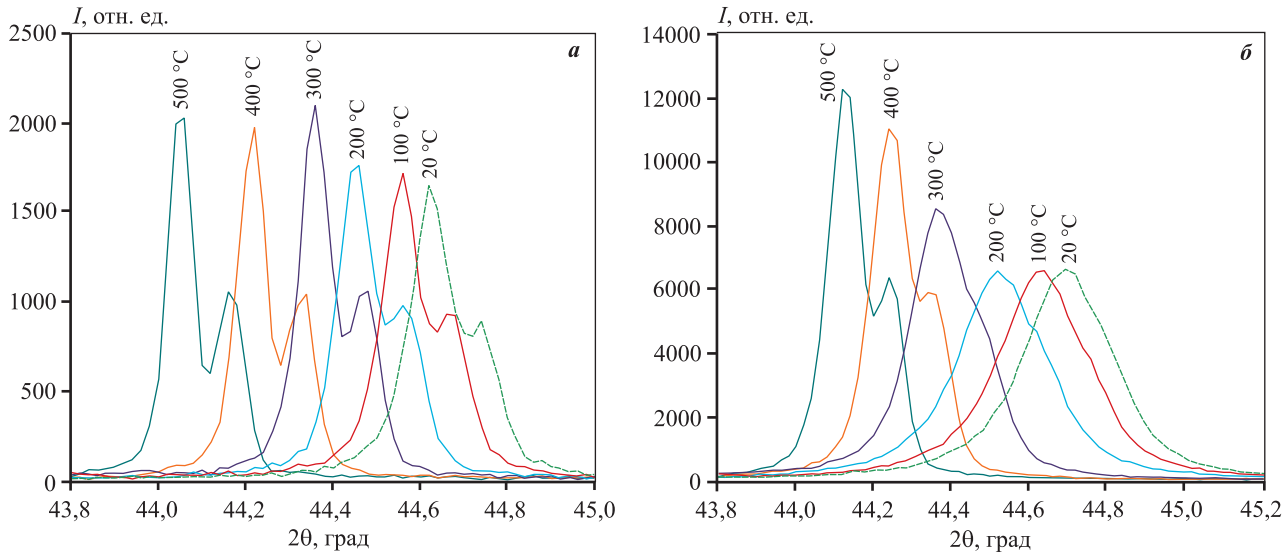

Рис. 6. Совмещенные рефлексы (200) α-твердого раствора Al, полученные рентгеновской съемкой сплавов 1441 (***а***) и В-1469 (***б***) при различных температурах

Fig. 6. Combined reflections (200) of the α Al solid solution, obtained by *X*-ray photography of alloys 1441 (***a***) and V-1469 (***б***) at different temperatures

симости должно приводить к нарушению правила аддитивности при усреднении ТКЛР композитов и многофазных сплавов, состоящих из компонентов, сильно отличающихся по своим упругим свойствам. Наиболее известными вариантами такого усреднения являются модели Kerner (4) и Turner (5):

$$\alpha = \alpha_m - (\alpha_m - \alpha_p)\times$$
$$\times \frac{K_p(3K_m + 4G_m)V_p}{K_m(3K_p + 4G_m) + 4(K_p - K_m)G_mV_p}, \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_m K_m V_m + \alpha_p K_p V_p}{K_m V_m + K_p V_p}, \quad (5)$$

где $K = E/[3(1 - 2\nu)]$ — объемный модуль; $G = E/[2(1 + \nu)]$ — модуль сдвига; V_m и V_p — объемные доли матрицы и второй фазы соответственно. Эти модели использовали в работе [13] при исследовании влияния Si на ТКЛР сплавов Mg—Si—Ca. Было показано, что экспериментальные значения ТКЛР согласуются с расчетными в рамках модели Kerner. Эти результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействия матрицы и второй фазы при термическом расширении.

Заключение

Проведен анализ корреляции характеристик термического расширения (ТКЛР) и фазового состава со свойствами при растяжении сплавов системы Al—Cu—Li. Показано, что с увеличением отношения содержания лития к меди в сплавах повышается доля δ′(Al_3Li)-фазы за счет снижения количества T_1(Al_2CuLi)-фазы, при этом суммарное количество интерметаллидных фаз также возрастает, поскольку количество δ′-фазы существенно выше, чем T_1-фазы. Это приводит к увеличению модуля Юнга, но к уменьшению величин преде-

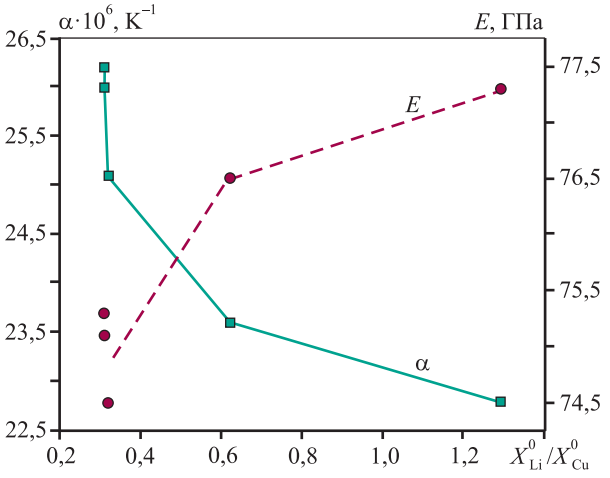

Рис. 7. Зависимость ТКЛР (α) и модуля Юнга (*E*) от соотношения концентраций лития и меди (X^0_{Li}/X^0_{Cu}) для сплавов системы Al–Cu–Li

Fig. 7. Dependence of the thermal expansion coefficient (α) and Young's modulus (*E*) as a function of the ratio of lithium to copper concentration (X^0_{Li}/X^0_{Cu}) for Al–Cu–Li alloys

ла текучести и ТКЛР. Повышение модуля Юнга обусловлено увеличением суммарной доли интерметаллидов, а снижение предела текучести объясняется уменьшением количества T_1-фазы, поскольку эффект упрочнения T_1-фазы в 3—4 раза превосходит упрочнение от выделения δ′-фазы и снижение доли T_1-фазы не может быть скомпенсировано повышением суммарной доли интерметаллидов. Тот факт, что величина модуля Юнга, в отличие от предела текучести, при этом возрастает, свидетельствует о том, что упругие свойства интерметаллидных фаз сопоставимы и увеличение суммарной доли интерметаллидов в случае упругих свойств компенсирует снижение количества T_1-фазы. Показано, что величина ТКЛР, измеренная на основании термического расширения атомов твердого раствора, зависит также от характеристик присутствующих в сплаве интерметаллидных фаз, что дает основание рассматривать величину ТКЛР для многофазных сплавов и композитов как результат сложного взаимодействия компонентов смеси. Это, с одной стороны, усложняет интерпретацию результатов измерения ТКЛР, а с другой — расширяет возможности этих интерпретаций.

Список литературы/ References

1. Saringer C., Kickinger C., Munnik F., Schalk N., Tkadletz M. Thermal expansion of magnetron sputtered TiC_xN_{1-x} coatings studied by high-temperature *X*-ray diffraction. *Thin Solid Films*. 2019;688:137307. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.026
2. Chen C.-L., Thomson R.C. Study on thermal expansion of intermetallics in multicomponent Al—Si alloys by high temperature *X*-ray diffraction. *Intermetallics*. 2010;18(9):1750—1757. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.015
3. Yong Xu, Xin Chen, Yili Cao, Kun Lin, Chin-Wei Wang, Qiang Li, Jinxia Deng, Jun Miao, Xianran Xing. Neutron diffraction study on anomalous thermal expansion of CrB_2. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2023; (January):100009. https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2022.100009
4. Dongyu Cen, Bin Wang, Ruixue Chu, Yuanyuan Gong, Guizhou Xu, Fenghua Chen, Feng Xu. Design of $(Hf,Ta)Fe_2/Fe$ composite with zero thermal expansion covering room temperature. *Scripta Materialia*. 2020;186: 331—335. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.048
5. Niu Zhang, Jinghua Li, Xiaoshuai Kong, Mengting She, Peng Guo, Jingjing Sun, Peiling Yuan, Shuaipu Zang, Mingju Chao, Erjun Liang. Negative thermal expansion property in $Nb_{14}W_3O_{44}$. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;18:3841—3848. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.083
6. Keith R. Hallama, James Edward Darnbrough, Charilaos Paraskevoulakos, Peter J. Hearda, T. James Marrow, Peter E.J.Flewitt. Measurements by *X*-ray diffraction of the temperature dependence of lattice parameter and crystallite size for isostatically-pressed graphite. *Carbon Trends*. 2021;4:100071. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100071
7. Kazuma Akikubo, Tyler Kurahashi, Sota Kawaguchi, Masaru Tachibana. Thermal expansion measurements of nano-graphite using high-temperature *X*-ray diffraction. *Carbon*. 2020;169:307—311. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.027
8. Abhijith Vijay V., Santhy K., Sivakumar G., Rajasekaran B. Thermal expansion and microstructure evolution of atmospheric plasma sprayed NiCrAlY bond coat using in-situ high temperature *X*-ray diffraction. *Surface and Coatings Technology*. 2023;452:129132. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129132
9. Josef Schlacher, Zdenek Chlup, Anna-Katharina Hofer, Raul Bermejo. High-temperature fracture behaviour of layered alumina ceramics with textured microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023;43(7): 2917—2927. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.046
10. Huanbei Chen, Feiyu Zheng, Weizheng Cheng, Peng Tao, Chengyi Song, Wen Shang, Benwei Fu, Tao Deng. Low thermal expansion metal composite-based heat spreader for high temperature thermal management. *Materials & Design*. 2021;208:109897. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109897
11. Hani Manssor Albetran. Thermal expansion coefficient determination of pure, doped, and co-doped anatase nanoparticles heated in sealed quartz capillaries using in-situ high-temperature synchrotron radiation diffraction. *Heliyon*. 2020;6(7):e04501. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04501
12. Pikea Nicholas A., Løvvika Ole M. Calculation of the anisotropic coefficients of thermal expansion: A first-principles approach. *Computational Materials Science*. 2019;167:257—263. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.045
13. Guo Tian, Wu Shusen, Zhou Xiong, Lü Shulin, Xia Lanqing. Effects of Si content and Ca modification on microstructure and thermal expansion property of Mg—Si alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;253:123260. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123260
14. Wang Xue Yi, Yang Jun, Chi Pei Zhou, Bahonar Ehsan, Tayebi Morteza. Effects of the microstructure and preci-

pitation hardening on the thermal expansion behavior of ZK60 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;901:163422. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163422

15. Ningning Dong, Jinhui Wang, Hongbin Ma, Peipeng Jin. Effects of Nd content on thermal expansion behavior of Mg—Nd alloys. *Materials Today Communication*. 2021;29:102894. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102894
16. Бецофен С.Я., Ашмарин А.А., Терентьев В.Ф., Грушин И.А., Лебедев М.А. Фазовый состав и остаточные напряжения в поверхностных слоях трип-стали ВНС9-Ш. *Деформация и разрушение материалов*. 2020;6:12—20.
    Betsofen S.Y., Ashmarin A.A., Terent'ev V.F., Grushin I.A., Lebedev M.A. Phase composition and residual stresses in the surface layers of VNS9-Sh TRIP steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020;(11):1129—1136. https://doi.org/10.1134/S0036029520100067
17. *Ашмарин А.А., Бецофен С.Я., Лукин Е.И.* Исследование влияния отжига на фазовый состав и термические коэффициенты линейного расширения трип-стали ВНС9-Ш. *Металлы*. 2022;6:66—72.
    Ashmarin A.A., Betsofen S.Y., Lukin E.I. Effect of annealing on the phase composition and the linear thermal expansion coefficient of VNS9-Sh TRIP steel. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2022;(11):1397—1402. https://doi.org/10.1134/S0036029522110027
18. Бецофен С.Я., Антипов В.В., Долгова М.И. Серебренникова Н.Ю., Кабанова Ю.А. Исследование фазового состава, текстуры и анизотропии свойств листов из сплавов системы Al—Cu—Li—Mg. *Деформация и разрушение материалов*. 2017;1:24—30.
    Betsofen S.Y., Antipov V.V., Serebrennikova N.Y., Dolgova M.I., Kabanova Yu.A. Phase composition, texture, and anisotropy of the properties of Al—Cu—Li—Mg alloy sheets. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017;2017(10):831—837. https://doi.org/10.1134/S0036029517100044
19. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Гирш Р.И., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и стеклопластиков в конструкциях летательных аппаратов нового поколения. *Вестник машиностроения*. 2020;(12):46—52.
    Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Yu, Konovalov A.N. Designed layered materials based on sheets of aluminum-lithium alloys and fiberglass in the designs of new generation aircrafts. *Vestnik Mashinostroeniya*. 2020;(12):46—52. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.36652/0042-4633-2020-12-46-52
20. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники. *Металлург*. 2021;65(1):62—70.
    Kablov E.N., Antipov V.V., Oglodkova Yu.S., Ogladkov M.S. Development and application prospects of aluminum—lithium alloys in aircraft and space technology. *Metallurgist*. 2021;65(1-2):72—81. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01134-9
21. Бецофен С.Я., Антипов В.В., Грушин И.А., Князев М.И., Хохлатова Л.Б., Алексеев А.А. Закономерности влияния состава Al—Li сплавов на количественное соотношение δ′(Al_3Li), S_1(Al_2MgLi) и T_1(Al_2CuLi) фаз. *Металлы*. 2015;(1):59—66.
    Betsofen S.Y., Antipov V.V., Grushin I.A., Knyazev M.I., Khokhlatova L.B., Alekseev A.A. Effect of the composition of Al—Li alloys on the quantitative relation between the δ′(Al_3Li), S_1(Al_2MgLi), and T_1(Al_2CuLi) phases. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015;(1):51—58. https://doi.org/10.1134/S0036029515010024

Информация об авторах

Артем Александрович Ашмарин – к.т.н., ведущий научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН.
https://orcid.org/0000-0003-3160-5179
E-mail: ashmarin_artem@list.ru

Маргарита Игоревна Гордеева – к.т.н., доцент кафедры 1102 Московского авиационного института (национального исследовательского университета) (МАИ).
https://orcid.org/0009-0003-0538-6926
E-mail: gordeevami@mai.ru

Сергей Яковлевич Бецофен – д.т.н., профессор, кафедра 1101 МАИ.
https://orcid.org/0000-0003-0931-2839
E-mail: s.betsofen@gmail.com

Information about the authors

Artem A. Ashmarin – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov of the Russian Academy of Sciences.
https://orcid.org/0000-0003-3160-5179
E-mail: ashmarin_artem@list.ru

Margarita I. Gordeeva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department 1102, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI).
https://orcid.org/0000-0003-0538-6926
E-mail: gordeevami@mai.ru

Sergey Ya. Betsofen – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department 1101, MAI.
https://orcid.org/0000-0003-0931-2839
E-mail: s.betsofen@gmail.com

Александр Александрович Лозован – д.т.н., профессор, кафедра 1101 МАИ.
https://orcid.org/0000-0001-9478-6793
E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Ruizhi Wu – PhD, зам. заведующего ключевой лабораторией Харбинского технического университета.
E-mail: rzwu@hrbeu.edu.cn

Светлана Сергеевна Александрова – к.т.н., доцент, кафедра 1101 МАИ.
https://orcid.org/0000-0002-3134-2375
E-mail: sweta.sergeeva@gmail.com

Андрей Аркадьевич Селиванов – к.т.н., начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт»–ВИАМ.
https://orcid.org/0009-0006-0028-1684
E-mail: julies87@mail.ru

Артем Никитич Быкадоров – инженер, кафедра 1101 МАИ.
https://orcid.org/0009-0006-9561-7354
E-mail: xartem94@mail.ru

Денис Алексеевич Прокопенко – инженер МАИ.
https://orcid.org/0000-0002-9932-5344
E-mail: denis.prokop1234@gmail.com

Alexander A. Lozovan – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department 1101, MAI.
https://orcid.org/0000-0001-9478-6793
E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Ruizhi Wu – Ph.D, Deputy Head of Key Laboratory, Harbin Engineering University.
E-mail: rzwu@hrbeu.edu.cn

Svetlana S. Alexandrova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department 1101, MAI.
https://orcid.org/0000-0002-3134-2375
E-mail: sweta.sergeeva@gmail.com

Andrey A. Selivanov – Cand. Sci. (Eng.), Head of the laboratory, All-Russian Research Institute of Aviation Materials of the National Research Center "Kurchatov Institute".
https://orcid.org/0009-0006-0028-1684
E-mail: julies87@mail.ru

Artem N. Bykadorov – Engineer, Department 1101, MAI.
https://orcid.org/0009-0006-9561-7354
E-mail: xartem94@mail.ru

Denis A. Prokopenko – Engineer, MAI.
https://orcid.org/0000-0002-9932-5344
E-mail: denis.prokop1234@gmail.com

Вклад авторов

А.А. Ашмарин – проведение рентгенофазового анализа.

М.И. Гордеева – участие в обсуждении результатов.

С.Я. Бецофен – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

А.А. Лозован – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

R. Wu – участие в обсуждении результатов.

С.С. Александрова – проведение экспериментов.

А.А. Селиванов – проведение рентгеноструктурного анализа.

А.Н. Быкадоров – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Д.А. Прокопенко – приготовление исходных образцов.

Contribution of the authors

A.A. Ashmarin – conducted *X*-ray phase analysis.

M.I. Gordeeva – participated in the discussion of the results.

S.Ya. Betsofen – contributed to the discussion of the results, and drafted the manuscript.

A.A. Lozovan – formulated the research objectives, contributed to the discussion of the results, and co-wrote the manuscript.

R. Wu – participated in the discussion of the result.

S.S. Alexandrova – conducted the experiments.

A.A. Selivanov – performed *X*-ray diffraction analysis.

A.N. Bykadorov – conducted experiments and contributed to the discussion of the results.

D.A. Prokopenko – prepared the initial samples.

Статья поступила в редакцию 29.06.2023, подписана в печать 04.07.2023

The article was submitted 29.06.2023, accepted for publication 04.07.2023

УДК 669.715 : 621.793.182
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-69-78

Научная статья
Research article

Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхности силумина заэвтектического состава

Ю.А. Шлярова[1], **В.В. Шляров**[1], **Д.В. Загуляев**[1], **Ю.Ф. Иванов**[2], **В.Е. Громов**[1]

[1] **Сибирский государственный индустриальный университет**
654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42

[2] **Институт сильноточной электроники СО РАН**
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3

✉ Юлия Андреевна Шлярова (rubannikova96@mail.ru)

Аннотация: В настоящем исследовании проведена сложная обработка силумина заэвтектического состава, включающая комбинацию электровзрывного легирования поверхностного слоя порошком оксида иттрия с последующим облучением импульсным электронным пучком. Полученные данные свидетельствуют о том, что такая комплексная обработка приводит к созданию многофазной субмикро-нанокристаллической структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации алюминия в поверхностном слое. Объем кристаллизационных ячеек обогащен атомами алюминия, что свидетельствует об образовании твердого раствора на основе алюминия. Нанокристаллические слои, образованные частицами кремния и оксидом иттрия, расположены вдоль границ ячеек. Исследование показывает, что в результате комплексной обработки при плотности энергии электронного пучка 25 Дж/см^2 происходит увеличение параметра износа модифицированных образцов в 7,9±0,6 раза и уменьшение коэффициента трения в 1,7±0,15 раза по сравнению с силумином в исходном состоянии. Кроме того, микротвердость модифицированного таким образом поверхностного слоя силумина возрастает по сравнению с исходным состоянием в 1,5±0,12 раза. Повышение плотности энергии электронного пучка до 35 Дж/см^2 приводит к увеличению параметра износа силумина в 2,1±0,21 раза, коэффициента трения в 1,13±0,1 раза и снижению микротвердости в 1,3±0,13 раза, при этом все еще превышая заданные характеристики силумина в исходном состоянии. В исследовании предполагается, что многократное увеличение параметра износа при комплексной обработке связано с присутствием в поверхностном слое включений кремния, которые не растворились при модификации, в окружении высокоскоростной ячеистой кристаллизационной структуры.

Ключевые слова: силумин, электровзрывное легирование, импульсный электронный пучок, структура, параметр износа.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10059, https://rscf.ru/project/19-79-10059/

Для цитирования: Шлярова Ю.А., Шляров В.В., Загуляев Д.В., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Электронно-ионно-плазменное модифицирование поверхности силумина заэвтектического состава. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):69–78.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-69-78

Electron-ion-plasma surface modification of hypereutectic silumin

Yu.A. Shliarova[1], **V.V. Shlyarov**[1], **D.V. Zaguliaev**[1], **Yu.F. Ivanov**[2], **V.E. Gromov**[1]

[1] **Siberian State Industrial University**
42 Kirov Str., Novokuznetsk, 654007, Russia

[2] **Institute of High-Current Electronics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**
2/3 Akademicheskiy Ave., Tomsk, 634055, Russia

✉ Yuliya A. Shliarova (rubannikova96@mail.ru)

Abstract: In this study, an integrated treatment approach was employed to modify hypereutectic silumin. This method involved electroexplosive alloying of the surface layer with yttrium oxide powder, followed by irradiation with a pulsed electron beam. The experimental data obtained

© 2023 г. Ю.А. Шлярова, В.В. Шляров, Д.В. Загуляев, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов

demonstrate that this integrated treatment results in the formation of a submicron-nanocrystalline structure characterized by high-speed cellular crystallization of aluminum within the surface layer. This structure is composed of crystallization cells enriched with aluminum atoms, indicating the creation of a solid solution based on aluminum. The nanocrystalline layers, formed by silicon particles and yttrium oxide, are positioned at the cell boundaries. The study reveals that, as a consequence of integrated treatment with an electron beam energy density of 25 J/cm^2, the wear parameter of the modified samples increases by 7.9±0.6-fold, and the friction coefficient decreases by 1.7±0.15-fold compared to the initial state. Additionally, the microhardness of the modified silumin surface layer increases by 1.5±0.12-fold compared to the initial state. When the electron beam energy density is elevated to 35 J/cm^2, the wear parameter of silumin is enhanced by 2.1±0.21-fold, while the friction coefficient increases by 1.13±0.1-fold. However, the microhardness decreases by 1.3±0.13-fold, while still surpassing the specified characteristics of untreated silumin. This investigation postulates that the substantial increase in the wear parameter during integrated treatment may be attributed to the presence of silicon inclusions in the surface layer that did not dissolve during the modification process. These inclusions are surrounded by the high-speed cellular crystallization structure mentioned earlier.

Keywords: silumin, electroexplosive alloying, pulsed electron beam, structure, wear parameter.

Acknowledgments: This research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-79-10059, https://rscf.ru/project/19-79-10059/

For citation: Shliarova Yu.A., Shlyarov V.V., Zaguliaev D.V., Ivanov Yu.F., Gromov V.E. Electron-ion-plasma modification of the surface of silumin of hypereutectic composition. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(5):69–78. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-69-78

Введение

Заэвтектические алюминиево-кремниевые (Al—Si) литейные сплавы широко применяются в аэрокосмической, автомобильной и общей машиностроительной промышленности благодаря своим превосходным свойствам — таким, как хорошие литейность, износостойкость и коррозионная стойкость, высокая прочность, пониженная плотность, хорошая теплопроводность и низкий коэффициент теплового расширения [1—3]. Таким образом, заэвтектические сплавы Al—Si являются привлекательными материалами, которые заменят традиционно используемый чугун, чтобы способствовать экономии топлива и уменьшению выбросов газов транспортных средств в технических приложениях, включая блоки цилиндров, гильзы цилиндров и поршни [4; 5].

Хорошо известно, что общая микроструктура заэвтектических сплавов Al—Si состоит из первичных кристаллов Si и структуры эвтектической смеси α-Al и эвтектического Si. С увеличением содержания кремния первичный кремний и длинный игольчатый эвтектический кремний в заэвтектических сплавах Al—Si расщепляют матрицу и снижают характеристики сплавов. Поэтому важно модифицировать заэвтектические сплавы Al—Si для изменения морфологии и распределения первичных и эвтектических кремниевых фаз с целью улучшения механических и трибологических свойств сплавов [6; 7]. В настоящее время однозначно установлено существенное преобразование структуры и свойств поверхности материалов при воздействии на их поверхность интенсивных импульсных электронных пучков [8—11]. Совокупность положительных качеств интенсивных импульсных электронных пучков, несомненно, является залогом их использования при комбинированных технологиях модифицирования металлических материалов.

В работах [12—14] заэвтектический сплав Al—17,5Si обрабатывали сильноточным импульсным электронным пучком. В результате обработанная поверхность демонстрирует разные структурные характеристики в разных составах и зонах распределения: это зона, обогащенная кремнием; обогащенная алюминием и промежуточная зона. Микроструктура в зоне, обогащенной кремнием, состоит из мелких, дисперсных и сферических наноразмерных кристаллов Si, окруженных Al-ячейками. Зона, богатая алюминием, имеет ячеистую микроструктуру с размером ячеек ~100 нм. Промежуточная зона формируется на границе двух зон и состоит из эвтектической структуры. С увеличением количества импульсов доля богатой кремнием зоны по всей верхней поверхности увеличивается, и большое количество ячеистых субструктур преобразуется в мелкое равноосное зерно. В похожей работе [15] облучение заэвтектического силумина с меньшим содержанием кремния (Al—12,6Si) приводит к образованию мелкой и равноосной зеренной структуры, при этом износостойкость сплава значительно улучшается (в 2,5 раза).

В работе [16] исследовали поверхностное легирование молибденом алюминиевого сплава сильноточным электронным пучком. В результате было установлено, что после облучения в легированном слое появилась фаза Al_5Mo с игольчатой структурой. Были обнаружены многочисленные дефекты структуры — кратеры, различные трещины, дислокационные петли и дислокационные стенки. Исследования различных режимов облу-

чения показали, что с увеличением числа импульсов плотность и размеры кратеров, образующихся на облучаемой поверхности, значительно уменьшались; также наблюдалось существенное повышение коррозионной стойкости. Международным научным коллективом были исследованы вопросы влияния электронно-пучковой обработки на растворимость Sc в Al и эффекты упрочнения, связанные с повышенной растворимостью [17].

Обработка сильноточным импульсным электронным пучком заэвтектического сплава Al—15Si увеличивает прочность на разрыв обработанного сплава на 41,4 %. Очевидно, что такая обработка является универсальным методом для улучшения механических свойств заэвтектических сплавов системы Al—Si [18].

Наиболее перспективным методом обработки поверхности металлов и сплавов является электронно-ионно-плазменный метод, сочетающий в себе нанесение покрытия и последующее облучение электронным пучком. Данная комбинация методов позволяет не только осуществить термическое воздействие на поверхность материала, но и выполнить легирование поверхностного слоя [19—21]. В совокупности указанные методы воздействия на структуру и фазовый состав позволяют минимизировать большую часть недостатков и повысить срок службы деталей машин и механизмов.

Цель настоящей работы состояла в обнаружении и анализе закономерностей формирования структуры и свойств силумина заэвтектического состава, подвергнутого модифицированию частицами оксида иттрия комплексным методом, сочетающим электровзрывное легирование и последующее облучение импульсным электронным пучком.

Материалы и методика исследования

Для проведения исследования в закрытой лабораторной печи сопротивления СШОЛ в Сибирском государственном индустриальном университете (СибГИУ, г. Новокузнецк) были изготовлены 5 образцов силумина заэвтектического состава (Si — 20,28 мас.%; Fe — 1,14 %; Cu — 0,072 %; Mn — 0,015 %; Ni — 0,006 %; Ti — 0,006 %; Cr — 0,001 %; остальное — Al).

Первым этапом обработки было электровзрывное легирование силумина, которое осуществляли на электроразрядной установке ЭВУ 60/10 (СибГИУ). В качестве материала взрываемых проводников были использованы алюминиевые фольги; порошковой навеской служил Y_2O_3. Обработку выполняли по следующему режиму: масса алюминиевой фольги — 58,9 мг; масса порошка Y_2O_3 — 58,9 мг; напряжение разряда — 2,8 кВ.

На втором этапе проводили облучение модифицированной поверхности образцов силумина импульсным электронным пучком. Облучение осуществляли на установке «СОЛО» (Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск). Режимы облучения: энергия ускоренных электронов — 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов — 25 и 35 Дж/см^2, длительность импульса пучка электронов — 150 мкс, количество импульсов тока — 3, частота следования импульсов — 0,3 с$^{-1}$.

Структуру поверхности облучения анализировали методами растровой электронной микроскопии с помощью прибора SEM-515 (Philips, Нидерланды). Элементный состав поверхностного слоя материала определяли методами рентгеноспектрального микроанализа, используя микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к электронному растровому микроскопу SEM-515 (Philips, Германия). Структурно-фазовое состояние силумина в зависимости от расстояния до поверхности модифицирования исследовали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг (прибор JEM-2100F, JEOL, Япония), позволяющей изучать дефектную субструктуру и фазовый состав, осуществлять высокочувствительное сканирование электронным пучком и выполнять исследование элементного состава фольги методом энергодисперсионного анализа рентгеновского излучения. Механические свойства модифицированного силумина исследовали при комнатной температуре на воздухе, определяя микротвердость (прибор ПМТ-3, ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург, нагрузка на индентор — 0,5 Н). Трибологические свойства (прибор TRIBOtester, метод испытаний Pin-on-Disc, Франция) модифицированного силумина характеризовали параметром износа и коэффициентом трения. Условия испытаний, проводимых при комнатной температуре на воздухе: индентор — шарик Al_2O_3 диаметром 6 мм, нагрузка на индентор — 5 Н, скорость вращения образца — 25 мм/с, длина дорожки трения — 100 м.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные исследования включали облучение образцов силумина, легированных электровзрывным методом. Образцы подвергали воз-

действию импульсного электронного пучка с плотностью энергии 25 Дж/см^2. Было установлено значительное снижение параметра износа модифицированных образцов в 7,9±0,6 раза и коэффициента трения в 1,7±0,15 раза по сравнению с литым силумином в исходном состоянии. Микротвердость модифицированного таким образом поверхностного слоя силумина показала относительно незначительное увеличение — в 1,5±0,12 раза. Однако повышение плотности энергии электронного пучка до 35 Дж/см^2 привело к росту параметра износа силумина в 2,1±0,21 раза и коэффициента трения в 1,13±0,1 раза, а также к снижению микротвердости в 1,3±0,13 раза по сравнению с характеристиками силумина, модифицированного при плотности энергии электронного пучка 25 Дж/см^2, при сохранении превышения характеристик силумина в исходном состоянии.

Очевидно, что механические и трибологические характеристики силумина будут определяться состоянием структуры модифицированного поверхностного слоя. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения структуры поверхности силумина в исходном состоянии, демонстрирующие наличие большого количества включений ограненной формы (частицы темного цвета), иглообразных включений и включений в виде китайских иероглифов.

Общеизвестно, что ограненные включения являются частицами кремния (частицы темного цвета); включения в виде иероглифов и игольчатые включения — это соединения сложного состава (частицы светлого цвета), образованные атомами алюминия, железа, меди, марганца и кремния [22].

Ранее [23], при исследовании силуминов эвтектического состава было показано, что комбинированная обработка, сочетающая электровзрывное легирование оксидом иттрия и последующее облучение импульсным электронным пучком (40 Дж/см^2, 200 мкс, 3 имп.), приводит к формированию поверхностного слоя толщиной до 150 мкм, имеющего структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Объем ячеек, размеры которых изменяются в пределах 400—800 нм, сформирован твердым раствором на основе алюминия. Ячейки разделены прослойками толщиной до 100 нм, образованными кремнием и интерметаллическими соединениями сложного элементного состава. Выявленное модифицирование силумина приводит к увеличению износостойкости в 3,5 раза, снижению коэффициента трения в 1,3 раза и повышению микротвердости в 1,2 раза относительного исходного материала. Можно предположить, что установленные в работе [19] закономерности эволюции структуры и свойств силумина эвтектического состава, подвергнутого комплексной обработке, будут наблюдаться и в силумине заэвтектического состава. Действительно, исследования, выполненные в настоящей работе, выявили формирование при комплексной обработке заэвтектического силумина структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации (рис. 2).

Рентгеноспектральный микроанализ фольг показал (рис. 3), что объем ячеек обогащен атомами алюминия; расположенные вдоль границ ячеек прослойки обогащены преимущественно атомами кремния и иттрия. Наряду с алюминием, кремнием и иттрием, в исследуемом слое обнару-

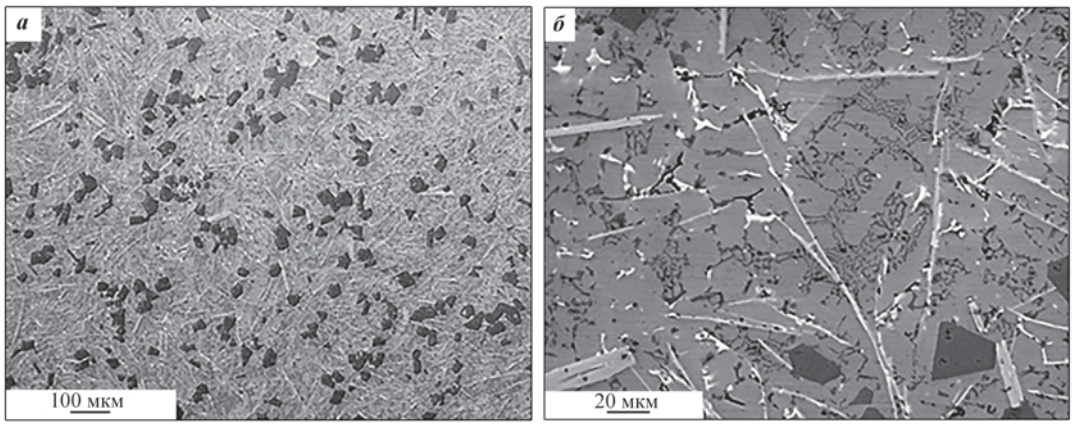

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структуры силумина заэвтектического состава в исходном состоянии

Fig. 1. Electron microscopic images of the structure of hypereutectic silumin in the initial state

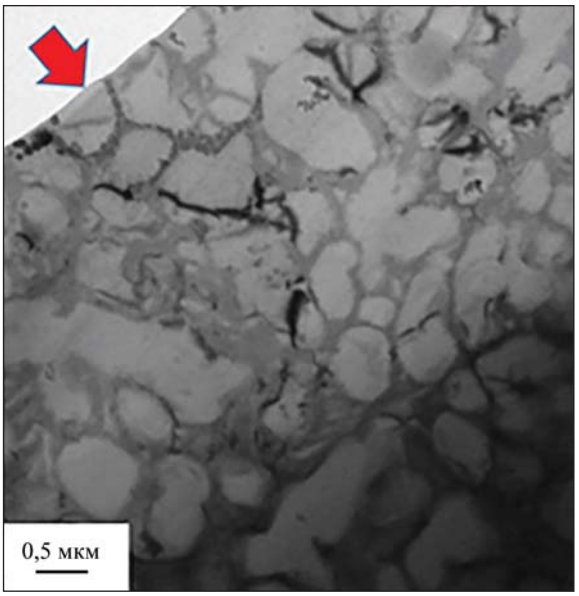

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации, формирующейся в поверхностном слое силумина заэвтектического состава, подвергнутого электровзрывному легированию оксидом иттрия и последующему облучению импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 25 Дж/см^2

Стрелкой указана поверхность модифицирования

Fig. 2. Electron microscopic image of the structure of high-speed cellular crystallization formed in the surface layer of hypereutectic silumin exposed to electroexplosive alloying by yttrium oxide and subsequent irradiation by pulsed electron beam at an electron beam density of 25 J/cm^2

Modified surface is indicated by an arrow

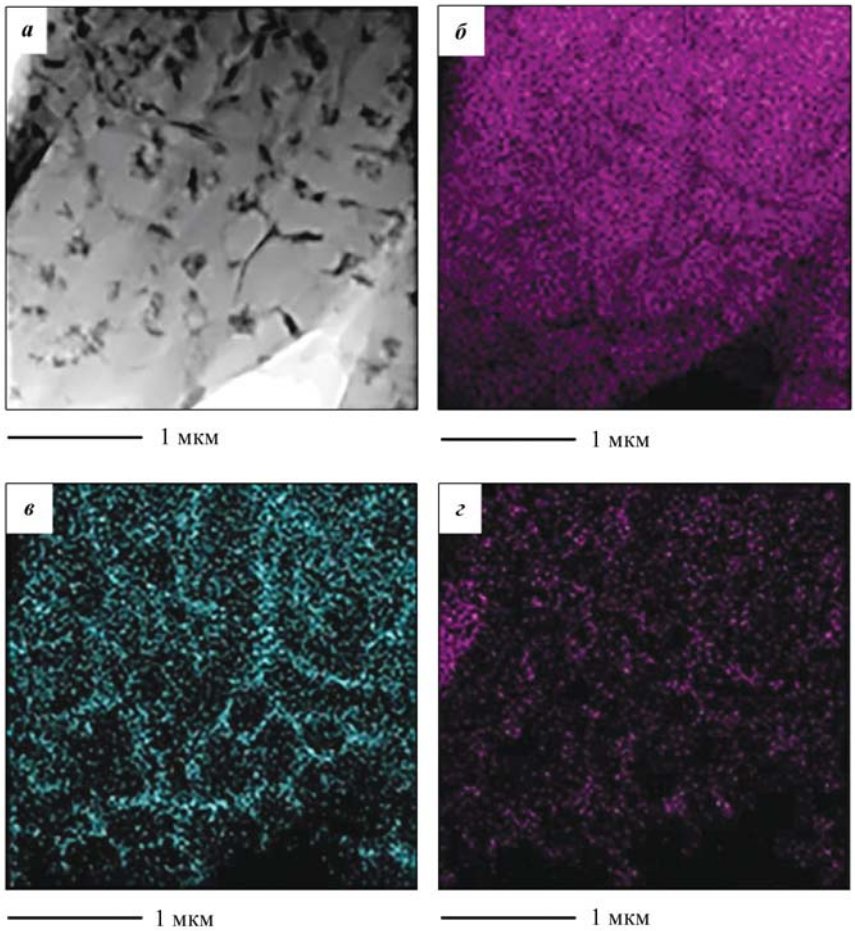

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя силумина, подвергнутого комплексной обработке (25 Дж/см^2) (***а***), и изображения участка фольги ***а***, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов алюминия (***б***), кремния (***в***), иттрия (***г***)

Fig. 3. Electron microscopic image of the structure of the silumin surface layer exposed to integrated treatment (25 J/cm^2) (***а***), and images of foil segment a, acquired in characteristic *X*-ray irradiation of aluminum (***б***), silicon (***в***), and yttrium (***г***) atoms

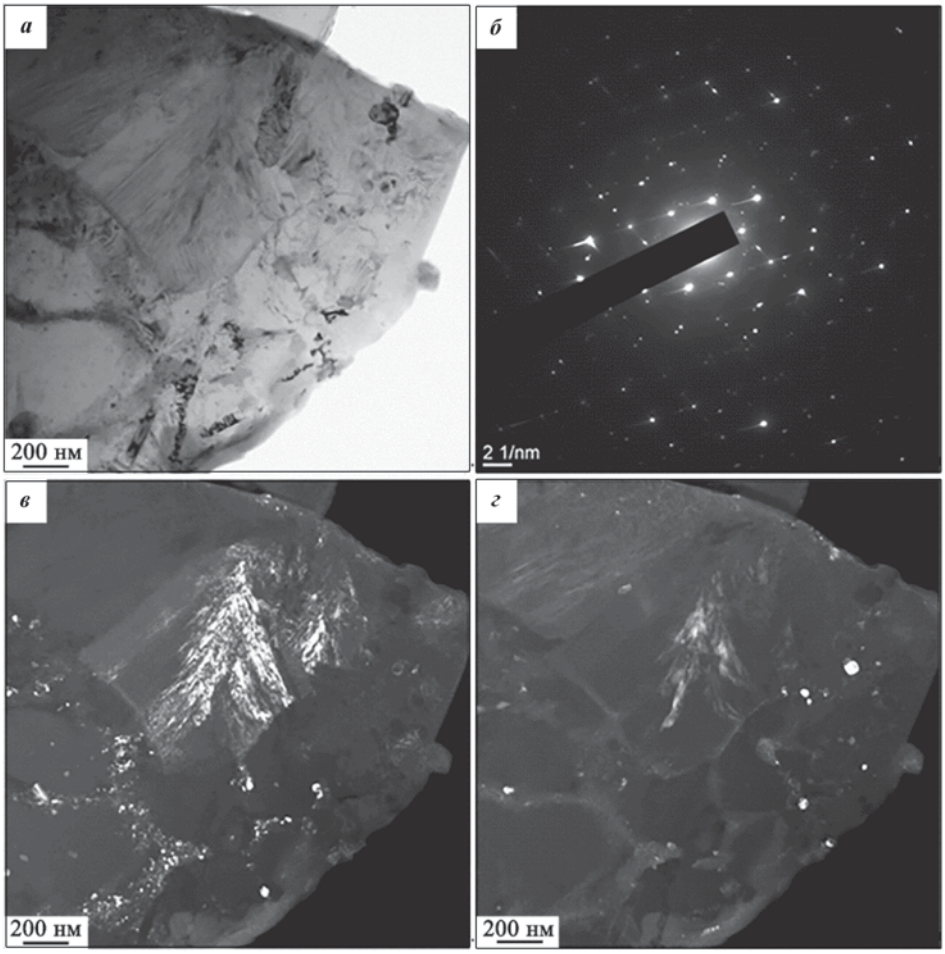

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в поверхностном слое силумина заэвтектического состава, подвергнутого электровзрывному легированию оксидом иттрия и последующему облучению импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 25 Дж/см^2
а – светлое поле; ***б*** – микроэлектронограмма; ***в***, ***г*** – темные поля, полученные в рефлексах [111] Si (***в***) и [022] Y_2SiO_5 (***г***)

Fig. 4. Electron microscopic image of structure formed in the surface layer of hypereutectic silumin exposed to electroexplosive alloying by yttrium oxide and subsequent irradiation by pulsed electron beam at an electron beam energy density of 25 J/cm^2
а – light filed; ***б*** – electron diffraction pattern; ***в***, ***г*** – dark fields acquired in reflections [111] Si (***в***) and [022] Y_2SiO_5 (***г***)

жены (в небольшом количестве) атомы кислорода, железа, титана и никеля, которые являются в исследуемом материале примесными атомами.

Особенностью структуры заэвтектического силумина, подвергнутого комплексной модификации, является наличие в поверхностном слое включений кремния, не растворившихся при высокоэнергетической обработке. Облучение модифицированной электровзрывным методом поверхности импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 25 Дж/см^2 приводит к формированию во включениях кремния микродвойниковой структуры (рис. 4, *а*, *в*). При этом сами включения кремния сохраняют ограненную форму, характерную для включений литого силумина. Одновременно с этим рис. 4 демонстрирует формирование прослоек силумина, располагающихся вдоль границ ячеек кристаллизации алюминия и имеющих нанокристаллическое (10—15 нм) строение (рис. 4, *в*), а также присутствие частиц оксисилицидов иттрия (рис. 4, *г*).

Облучение силумина импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 35 Дж/см^2 приводит к формированию в сохранившихся включениях кремния нанокристаллической структуры (9—30 нм); включения приобретают округлую (глобулярную) форму

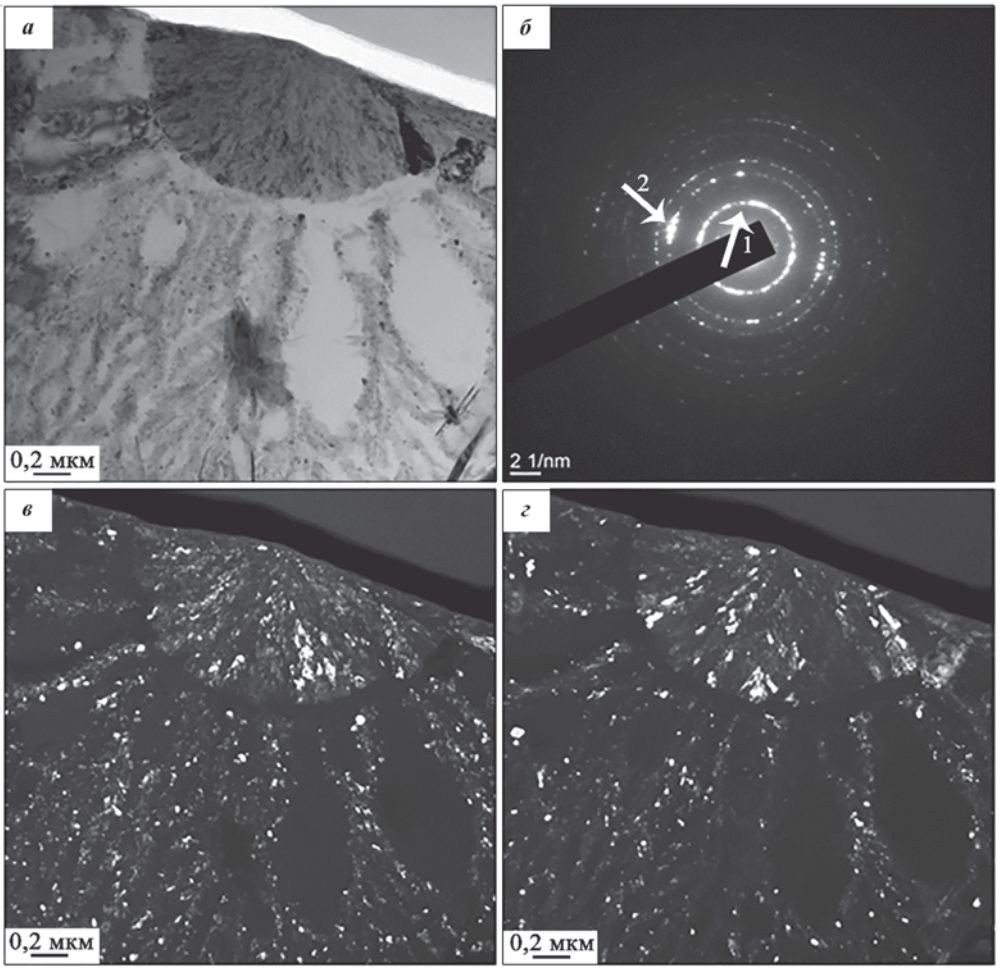

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в поверхностном слое силумина заэвтектического состава, подвергнутого электровзрывному легированию оксидом иттрия и последующему облучению импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 35 Дж/см^2

а – светлое поле; ***б*** – микроэлектронограмма; ***в***, ***г*** – темные поля, полученные в рефлексах ***1*** – [111] Si (***в***) и ***2*** – [220] Si + [032] $Y_2Si_2O_7$ (***г***)

Fig. 5. Electron microscopic image of the structure formed in the surface layer of hypereutectic silumin exposed to electroexplosive alloying by yttrium oxide and subsequent irradiation by pulsed electron beam at an electron beam energy density of 35 J/cm^2

а – light filed; ***б*** – electron diffraction pattern; ***в***, ***г*** – dark fields acquired in reflections [111] Si (***в***) and [032] $Y_2Si_2O_7$ (***г***)

(рис. 5). Как и в случае, представленном на рис. 4, частичное растворение включений кремния и последующая высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя сопровождаются формированием ячеистой структуры с выделениями наноразмерных частиц кремния и оксисилицидов иттрия по границам ячеек (рис. 5, ***в***, ***г***).

Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что многократное увеличение износостойкости силумина, подвергнутого комплексной обработке (как относительно силумина в литом состоянии, так и относительно эвтектического силумина, модифицированного подобным образом), обусловлено, в том числе, присутствием в поверхностном слое не растворившихся при модифицировании включений кремния, окруженных структурой высокоскоростной ячеистой кристаллизации.

Выводы

1. Комплексная обработка, сочетающая в себе электровзрывное легирование с последующим импульсным облучением электронным пуч-

ком при плотности энергии пучка электронов 25 Дж/см^2, сопровождается повышением параметра износа модифицированных образцов в 7,9± ±0,6 раза и снижением коэффициента трения в 1,7±0,15 раза относительно силумина в исходном состоянии. Микротвердость поверхностного слоя силумина возрастает (относительно исходного состояния) в 1,5±0,12 раза.

2. Облучение образцов с плотностью энергии пучка электронов 35 Дж/см^2 приводит к увеличению параметра износа силумина в 2,1±0,21 раза и коэффициента трения в 1,13±0,1 раза, а также к снижению микротвердости в 1,3±0,13 раза (относительно образцов, модифицированных при плотности энергии пучка электронов 25 Дж/см^2).

3. Высказано предположение, что многократное увеличение параметра износа силумина, подвергнутого комплексной обработке (как относительно силумина в литом состоянии, так и относительно эвтектического силумина, модифицированного подобным образом), обусловлено присутствием в поверхностном слое не растворившихся при модифицировании включений кремния, окруженных структурой высокоскоростной ячеистой кристаллизации.

Список литературы/References

1. Tutunchilar S., Besharati Givi M.K., Haghpanahi M., Asadi P. Eutectic Al—Si piston alloy surface transformed to modified hypereutectic alloy via FSP. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;534:557—567. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.008
2. Mohamed A.M.A., Samuel A.M., Samuel F.H., Doty H.W. Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al—10.8%Si cast alloy. *Materials & Design*. 2009;30(10):3943—3957. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.05.042
3. Li Q., Xia T., Lan Y., Li P., Fan L. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—20% Si alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2013;588:97—102. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.017
4. Chen M., Meng-Burany X., Perry T.A., Alpas A.T. Micromechanisms and mechanics of ultra-mild wear in Al—Si alloys. *Acta Materialia*. 2008;56(19):5605—5616. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.043
5. Chen M., Alpas A.T. Ultra-mild wear of a hypereutectic Al—18.5wt.%Si alloy. *Wear*. 2008;265(1-2):186—195. https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.10.002
6. Cao F., Jia Y., Prashanth K.G., Ma P., Liu J., Scudino S., Huang F., Eckert J., Sun J. Evolution of microstructure and mechanical properties of as-cast Al—50Si alloy due to heat treatment and P modifier content. *Materials & Design*. 2015;74:150—156. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.008
7. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ-Al_2O_3 particles on the microstructure of hypereutectic Al—20%Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;577:232—236. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.043
8. Wenhai P., Shengzhi H., Jun C., Wei L., Limin Z., Jun D. Surface composite microstructure and improved mechanical property of YG10X cemented carbide induced by high current pulsed electron beam irradiation. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019;78:233—239. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.016
9. Hangyu Y., Yuyong C., Xiaopeng W., Fantao K. Effect of beam current on microstructure, phase, grain characteristic and mechanical properties of Ti—47Al—2Cr—2Nb alloy fabricated by selective electron beam melting. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;750:617—625. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.343
10. Wei J., Langping W., Xiaofeng W. Studies on surface topography and mechanical properties of TiN coating irradiated by high current pulsed electron beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2018;436:63—67. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.09.003
11. Zou J., Qin Y., Dong C., Wang X., Almin W., Hao S. Numerical simulation of the thermal-mechanical process of high current pulsed electron beam treatment. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 2004;22(3):545—552. https://doi.org/10.1116/1.1697481
12. Gao B., Hao Y., Zhuang W.F., Tu G.F., Shi W.X., Li S.W., Hao S.Z., Dong C., Li M.C. Study on continuous solid solution of Al and Si elements of a high current pulsed electron beam treated hypereutectic Al—17.5Si alloy. *Physics Procedia*. 2011;18:187—192. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.079
13. Gao B., Hu L., Li S., Hao Y., Zhang Y., Tu G., Grosdidier T. Study on the nanostructure formation mechanism of hypereutectic Al—17.5Si alloy induced by high current pulsed electron beam. *Applied Surface Science*. 2015;346:147—157. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.029
14. Hu L., Gao B., Lv J.K., Hao Y., Tu G.F., Hao S.Z., Dong C. The metastable structure of hypereutectic Al—17.5Si alloy surface induced by high current pulsed electron beam. *Materials Research Innovations*. 2015;19: S5320—S5324. https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000001102

15. Hao Y., Gao B., Tu G.F., Cao H., Hao S.Z., Dong C. Surface modification of Al—12.6Si alloy by high current pulsed electron beam. *Applied Surface Science*. 2012;258:2052—2056. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.104
16. Xia H., Zhang C., Lv P., Cai J., Jin Y., Guan Q. Surface alloying of aluminum with molybdenum by high-current pulsed electron beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2018;416:9—15. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.11.028
17. Tomus D., Qian M., Brice C.A., Muddle B.C. Electron beam processing of Al—2Sc alloy for enhanced precipitation hardening. *Scripta Materialia*. 2010;63(2): 151—154. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.03.039
18. Bo G., Ning X., Pengfei X. Shock wave induced nanocrystallization during the high current pulsed electron beam process and its effect on mechanical properties. *Materials Letters*. 2019;237:180—184. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.054
19. Zaguliaev D., Gromov V., Rubannikova Yu., Konovalov S., Ivanov Yu., Romanov D., Semin A. Structure and phase states modification of Al—11Si—2Cu alloy processed by ion-plasma jet and pulsed electron beam. *Surface and Coatings Technology*. 2020;383:125246. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125246
20. Zaguliaev D., Konovalov S., Ivanov Yu., Gromov V., Petrikova E. Microstructure and mechanical properties of doped and electron-beam treated surface of hypereutectic Al—11.1%Si alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(5):3835—3842. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.045
21. Zaguliaev D., Konovalov S., Ivanov Yu., Gromov V. Effect of electron-plasma alloying on structure and mechanical properties of Al—Si alloy. *Applied Surface Science*. 2019;498:143767. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143767
22. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов. М.: МИСИС, 2008. 282 с.
23. Громов В.Е., Загуляев Д.В., Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Невский С.А., Сарычев В.Д., Будовских Е.А., Рубанникова Ю.А. Структура и упрочнение силумина, модифицированного электронно-ионной плазмой. Новокузнецк: Изд центр СибГИУ, 2020. 284 с.

Информация об авторах

Юлия Андреевна Шлярова – аспирант кафедры естественно-научных дисциплин Сибирского государственного индустриального университета (СибГИУ), научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений СибГИУ.
https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Виталий Владиславович Шляров – аспирант кафедры естественно-научных дисциплин СибГИУ, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений СибГИУ.
https://orcid.org/0000-0001-8130-648X
E-mail: shlyarov@mail.ru

Дмитрий Валерьевич Загуляев – д.т.н., зам. начальника управления научных исследований СибГИУ.
https://orcid.org/0000-0002-9859-8949
E-mail: zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru

Юрий Федорович Иванов – д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник Института сильноточной электроники СО РАН.
https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Виктор Евгеньевич Громов – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественно-научных дисциплин СибГИУ.
https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Information about the authors

Yuliya A. Shliarova – Postgraduate Student of the Department of Natural Science Disciplines of Siberian State Industrial University (SibSIU), Researcher of the Laboratory of electron microscopy and image processing of SibSIU.
https://orcid.org/0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Vitaliy V. Shlyarov – Postgraduate Student of SibSIU, Researcher of the Laboratory of electron microscopy and image processing of SibSIU.
https://orcid.org/0000-0001-8130-648X
E-mail: shlyarov@mail.ru

Dmitriy V. Zaguliaev – Dr. Sci. (Eng.). Deputy Head of Scientific Research Department of SibSIU.
https://orcid.org/0000-0002-9859-8949
E-mail: zagulyaev_dv@physics.sibsiu.ru

Yuriy F. Ivanov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher of the Institute of High-Current Electronics of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.
https://orcid.org/0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Viktor E. Gromov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department of Natural Science Disciplines of SibSIU.
https://orcid.org/0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Вклад авторов

Ю.А. Шлярова – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста.

В.В. Шляров – подготовка экспериментов, проведение экспериментов, обзор литературы.

Д.В. Загуляев – научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Ю.Ф. Иванов – проведение электронно-микроскопических исследований, анализ результатов.

В.Е. Громов – концепция работы, анализ ПЭМ-изображений, подготовка текста, формулировка выводов.

Contribution of the authors

Yu.A. Shliarova – formulation of the main concept, goal, and objectives of the study, manuscript writing.

V.V. Shlyarov – experiment preparation, experiment execution, literature review.

D.V. Zaguliaev – scientific guidance, manuscript revision, and results analysis.

Yu.F. Ivanov – electron microscopic studies, results analysis.

V.E. Gromov – work concept, TEM images analysis, manuscript writing, conclusions formulation.

Статья поступила в редакцию 03.02.2023, доработана 25.05.2023, подписана в печать 30.05.2023
The article was submitted 03.02.2023, revised 25.05.2023, accepted for publication 30.05.2023