

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 29, № 6, 2023

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS
METALLURGY

Vol. 29, No. 6, 2023

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 29, № 6 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 ВИНТИ

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., ИРНТУ, 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 — О.В. Соснина

Выпускающий редактор — А.А. Кудинова

Дизайн и верстка — Е.А. Легкая

Подписано в печать 15.12.2023. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5
Заказ 18886. 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

IZVESTIYA

NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Vol. 29, No. 6
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 Pros., 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-Technical 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 Pros.,
Moscow 119049, Russia

Phone: +7 (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ΦC77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – O.V. Sosnina

Executive Editor – A.A. Kudinova

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 15.12.2023. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10.5

Order 18886. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

4 build. 1 Leninskiy Pros., 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

Обогащение руд цветных металлов

- 5 Криволапова О.Н., Фуреев И.Л.
Применение микроволнового излучения
для декрипитации сподумена
Колмозерского месторождения

Металлургия цветных металлов

- 13 Ганиев И.Н., Рахматуллова Г.М., Зокиров Ф.Ш.,
Эшов Б.Б.
Влияние лития на анодное поведение
алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1
в среде электролита NaCl

**Металлургия редких
и благородных металлов**

- 22 Григорьева В.А., Бодуэн А.Я.
Перспективы переработки упорного
золотосульфидного сырья

Металловедение и термическая обработка

- 35 Ситдиков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В.
Влияние интенсивной пластической деформации
на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg
- 44 Исаев С.Л., Баранов Д.А., Щедрин Е.Ю.,
Муратов В.С., Никитин К.В., Жаткин С.С.
Структура и свойства сварных швов
при электронно-лучевой сварке
железохромоникелевого сплава ЭП718
- 54 Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В.,
Басков Ф.А., Левашов Е.А.
Влияние частичного замещения титана
его гидридом на структуру и свойства
жаропрочного сплава TNM-B1, полученного
методом горячего изостатического прессования
СВС-порошка
- 66 Макаров А.В., Лежнин Н.В., Котельников А.Б.,
Вопнерук А.А., Коробов Ю.С., Валиуллин А.И.,
Волкова Е.Г.
Восстановление стенок кристаллизаторов
машин непрерывного литья заготовок
из хромоциркониевой бронзы методом
многопроходной сварки трением с перемешиванием

Хроника

- 84 Памяти Лазаря Леоновича Рохлина

Mineral Processing of Non-Ferrous Metals

- 5 Krivolapova O.N., Fureev I.L.
Application of microwave radiation for decrepitation
of spodumene from the Kolmozerskoe deposit

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

- 13 Ganiev I.N., Rakhmatulloeva G.M., Zokirov F.Sh.,
Eshov B.B.
Effect of lithium on the anodic behavior of AlTi0.1
aluminum conducting alloy in NaCl electrolyte
environment

**Metallurgy of Rare
and Precious Metals**

- 22 Grigoreva V.A., Boduen A.Ya.
Prospects for refractory gold-sulfide
ore processing

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 35 Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V.
Effect of severe plastic deformation on the structure
and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy
- 44 Isaev S.L., Baranov D.A., Shchedrin E.Yu.,
Muratov V.S., Nikitin K.V., Zhatkin S.S.
Structure and properties of welds in electron beam
welding of iron-chromium-nickel alloy EP718
- 54 Markov G.M., Loginov P.A., Shvyndina N.V.,
Baskov F.A., Levashov E.A.
Influence of partial titanium substitution
by its hydride on structure and mechanical properties
of TNM-B1 heat-resistant alloy, obtained
by SHS powder hot isostatic pressing
- 66 Makarov A.V., Lezhnin N.V., Kotelnikov A.B.,
Vopneruk A.A., Korobov Yu.S., Valiullin A.I.,
Volkova E.G.
Restoration of continuous casting machine
mold copper plates made of Cr–Zr bronze
using multi-pass friction stir lap welding

Chronicle

- 84 In memory of Lazar Leonovich Rokhlin

ОБОГАЩЕНИЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / MINERAL PROCESSING OF NON-FERROUS METALS

УДК 622.7'1

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-5-12>

Научная статья

Research article



Применение микроволнового излучения для декрипитации сподумена Колмозерского месторождения

О.Н. Криволапова¹, И.Л. Фуреев²¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт

редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»)

111524, Россия, г. Москва, ул. Электродная, 2, стр. 1

✉ Илья Леонидович Фуреев (ifureev@mail.ru)

Аннотация: Литий-ионная промышленность демонстрирует быстрорастущий спрос на Li-содержащие соединения. Сподумен является одним из основных промышленных минералов для производства этого металла. Он имеет 3 полиморфные формы. В природе — это α -сподумен, который обладает высокой устойчивостью к химическому воздействию благодаря своей компактной структуре, содержащей оксиды кремния и алюминия. Микроволновое излучение превращает α -сподумен сначала в γ -, а после в β -форму, и известно, что последняя может подвергаться химическому воздействию с целью извлечения лития. Основываясь на этом факте, была проведена микроволновая процедура воздействия на α -сподумен, направленная на декрипитацию с последующим серно-кислотным разложением минерала, измельченного до разной крупности (1,0, 0,5 и 0,25 мм). Также были проанализированы зависимости изменения температуры при использовании традиционного нагрева. Обычный и микроволновый нагревы образцов различной крупности проводили до достижения температуры 1200 °С. Сульфатизацию прокаленных образцов осуществляли в течение 60 мин при $t = 250$ °С. После охлаждения до 22 °С добавляли дистиллированную воду и перемешивали в течение 120 мин в закрытых сосудах для выщелачивания. Для определения извлечения ценных и попутных компонентов был проведен анализ кеков выщелачивания и жидкой фазы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. На основе анализа результатов экспериментов обоснована рациональность применения микроволнового излучения для декрипитации сподумена с целью извлечения лития. Изучено влияние крупности на фазовые превращения и, соответственно, степень извлечения лития из сподумена. Показано, что извлечение лития в процессе микроволнового воздействия и выщелачивания класса менее 0,25 мм достигло 96,82 %. Микроволновый нагрев привел к более низким показателям извлечения «вредных» компонентов, таких как железо, натрий и кальций, в процессе выщелачивания, что дает преимущество в чистоте получаемого продукта.

Ключевые слова: литий, сподумен, микроволновое излучение, декрипитация, сульфатизация, выщелачивание.

Для цитирования: Криволапова О.Н., Фуреев И.Л. Применение микроволнового излучения для декрипитации сподумена Колмозерского месторождения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):5–12.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-5-12>

Application of microwave radiation for decrepitation of spodumene from the Kolmozerskoe deposit

O.N. Krivolapova¹, I.L. Fureev²

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

² State Research and Design Institute of the Rare Metal Industry (Giredmet JSC)

2 build. 1 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

✉ Ilya L. Fureev (ifureev@mail.ru)

Abstract: The lithium-ion industry is experiencing a rapidly growing demand for compounds containing lithium. Spodumene is one of the primary industrial minerals used in the production of this metal. It exists in three polymorphic forms. In its natural state, it is known as α -spodumene, which possesses a high resistance to chemical attack due to its compact structure containing silicon and aluminum oxides. When subjected to microwave radiation, α -spodumene undergoes a transformation, first becoming the γ form and then transitioning to the β form. It is known that the β form can be chemically treated to extract lithium. In light of this, microwave exposure was applied to α -spodumene with the aim of decrepitation, followed by sulfuric acid decomposition of the mineral. The mineral was crushed into different sizes (1.0, 0.5, and 0.25 mm). Temperature changes, induced by both conventional and microwave heating, were analyzed. The heating process was continued for samples of various sizes until a temperature of 1200 °C was reached. Sulfation of calcined samples was carried out for 60 minutes at a temperature of 250 °C. After cooling to 22 °C, distilled water was added and mixed for 120 minutes in closed leaching vessels. To determine the recovery of valuable and associated components, leach cakes and the liquid phase were analyzed using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Based on the analysis of experimental results, the feasibility of using microwave radiation for decrepitation of spodumene to extract lithium is confirmed. The influence of particle size on phase transformations and, consequently, the degree of lithium extraction from spodumene was investigated. It was found that the recovery of lithium during the microwave action and leaching process for particles smaller than 0.25 mm reached 96.82 %. Microwave heating resulted in lower recovery rates of “harmful” components, such as iron, sodium, and calcium, in the leaching process, leading to a higher purity of the resulting product.

Keywords: lithium, spodumene, microwave radiation, decrepitation, sulfation, leaching.

For citation: Krivolapova O.N., Fureev I.L. Application of microwave radiation for decrepitation of spodumene from the Kolmozerskoe deposit. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):5–12. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-5-12>

Введение

Литий — металл, который находит все большее применение в различных отраслях промышленности и технологий. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, таким как высокая удельная теплоемкость, хорошая проводимость и сильная химическая активность, литий постепенно расширил области своего применения от традиционных отраслей промышленности, таких как металлургия, энергетика, аэрокосмический сектор, медицина, до зеленой энергетики, где этот металл сохраняет важнейшие позиции [1–3]. В настоящее время наблюдается рост рынка лития, который в основном обусловлен растущим спросом на накопители энергии [4]. Для удовлетворения спроса на литий к 2030 г. планируется выход на проектную мощность совместного российского предприятия ПАО «ГМК «Норильский никель» и ГК «Росатом» по переработке редкометалльных пегматитов

Колмозерского месторождения (Мурманская обл., Россия) [5].

Серно-кислотное выщелачивание является одним из методов получения карбоната лития из сподуменовых концентратов. Крупнейшим производителем серной кислоты в Мурманской обл. в 2027 г. станет Кольская ГМК, которая планирует запуск производства меди по схеме обжиг—выщелачивание—электроэкстракция [6]. В качестве побочного продукта будет образовываться серная кислота, которую целесообразно использовать в технологии переработки сподумена Колмозерского месторождения.

В настоящее время в промышленности используются три основных источника производства лития [7–9]:

— твердые минеральные ресурсы (сподуменные, комплексные Li–Be-пегматитовые руды — 50 %, литиевые слюды — 20 %);

— жидкие минеральные ресурсы (рассолы и рапы озер, нефтяные пластовые воды, термальные воды — 20 %);

— вторичное сырье (батареи, аккумуляторы, химические источники тока — 10 %).

Среди промышленных минералов для извлечения лития сподумен является одним из важнейших [10]. Его химический состав представлен оксидом лития (8,1 %), оксидом алюминия (27,4 %) и диоксидом кремния (64,5 %) [11]. Пегматиты Колмозерского месторождения являются важным источником не только лития, но и бериллия, тантала, ниобия и других металлов [12].

Сподумен может существовать в трех модификациях — α , β , γ [1]. Природный сподумен в естественном виде представляет собой кристаллическую структуру, называемую α -фазой. Его β -форма является продуктом рекристаллизации при нагревании α -сподумена при $t = 900\div 1100$ °C [13; 14], где полное превращение происходит до 1100 °C. Сподумен γ -модификации представляет собой метастабильную фазу, возникающую при нагревании до $t = 700\div 900$ °C α -сподумена [2; 15]. Последний представляет собой минерал с очень низкой реакционной способностью и малой степенью извлечения лития, что говорит о необходимости проведения декрипитации [16; 17].

Традиционные методы термической декрипитации имеют ряд недостатков, таких как высокие энергозатраты и негативное воздействие на окружающую среду [18]. Кроме того, доставка углеводородных энергоносителей в регион производства (Мурманская обл.) влечет за собой дополнительные затраты при производстве готовой продукции. В связи с этим следует оценить целесообразность использования микроволнового излучения в сравнении с традиционными методами декрипитации.

По сравнению с обычным нагревом преимуществами микроволнового воздействия могут стать экономия ресурсов, меньшее время обработки, более контролируемый процесс нагрева, а также прямой, бесконтактный, селективный и объемный нагрев [11]. Равномерный нагрев по всему объему материала приводит к повышению пористости минерала-носителя, тем самым сокращая необходимое время спекания и снижая температуру химических реакций, увеличивая при этом диффузию выщелачивающего агента в минерале и улучшая показатели извлечения [12; 19]. Таким образом, использование сверхвысокочастотного (СВЧ) нагрева для декрипитации сподумена может быть эффективным и экономически выгодным методом. Од-

нако для оценки целесообразности его использования требуется дополнительное исследование.

Что касается взаимодействия с микроволнами, материалы делятся на 3 группы: прозрачные, проводящие/непрозрачные и поглощающие [6]. Материалы с низким коэффициентом диэлектрических потерь, такие как сподумен, трудно нагревать. Однако они могут поглощать микроволны при повышенной температуре, поскольку при этом увеличиваются их диэлектрические потери. Поэтому для СВЧ-нагрева таких материалов вместо прямого метода обычно используют комбинированный [20]. При его применении материалы предварительно нагреваются с помощью другого источника до определенной температуры (при которой они становятся более эффективны при поглощении микроволнового излучения), а затем подвергаются воздействию непосредственно микроволнового излучения [13].

Механизм и влияние параметров гибридного микроволнового процесса на структурные изменения сподумена изучены недостаточно. Различия в результатах наблюдений за фазовыми превращениями полиморфных модификаций сподумена при высоких температурах являются вероятным следствием различий размеров зерен, концентраций примесей, аморфных материалов, образующихся при измельчении, а также экспериментальных установок, методов нагрева и измерения температуры [21; 22]. Тем не менее влияние параметров процесса на фазовые превращения сподумена Колмозерского месторождения и его выщелачиваемость до сих пор неизучены.

Поэтому, чтобы использовать потенциальные преимущества микроволновых и прямых методов декрипитации, в настоящей работе рассмотрены прокаливание сподумена с помощью микроволнового излучения, влияние микроволнового и прямого методов при различной крупности материала на фазовые превращения и, соответственно, выщелачиваемость этого минерала, также проведено сравнение микроволнового нагрева со стандартными методами.

Материалы и методы исследования

Минералогические исследования образца показали, что руда Колмозерского месторождения содержит ~20 % сподумена (~1,5÷1,6 % Li_2O), ~30 % кварца, ~30 % альбита, ~15 % микроклина, 5 % мусковита, а также следы циркона и турмалина [23].

Традиционно сподуменные руды обогащают до концентрата с содержанием Li_2O около 5,0—6,0 %

и Fe_2O_3 менее 1 % в качестве сырья для последующих процессов прокаливания и извлечения лития [24]. Для экспериментов был отобран сподумен путем ручной выборки из рудной массы и проанализирован. Образец сначала дробили до крупности –1 мм, далее отквартованные навески измельчали до 100 %-ного содержания классов менее 0,5 и 0,25 мм. Химический состав отквартованных навесок для проведения исследований был следующим, мас. %:

Li_2O	5,6
Al_2O_3	25,1
SiO_2	65,7
Fe_2O_3	0,7
Na_2O	1,0

Для изучения эффективности СВЧ-прокаливания сподуменового концентрата и влияния крупности исходного сырья были проведены опыты по прокаливанию классов крупности менее 1,0, 0,5 и 0,25 мм. Профили зависимости температуры образцов от времени при прямом нагреве приведены на рис. 1.

Образцы классов менее 1,0, 0,5 и 0,25 мм подвергались прямому нагреву в муфельной печи до 1200 °С. В первые 10 мин процесса они имели различную скорость нагрева, по истечении этого времени она уравнивалась и составила примерно 30 °С/мин.

СВЧ-нагрев сподуменового концентрата проводился в микроволновой камере. Она оснащена

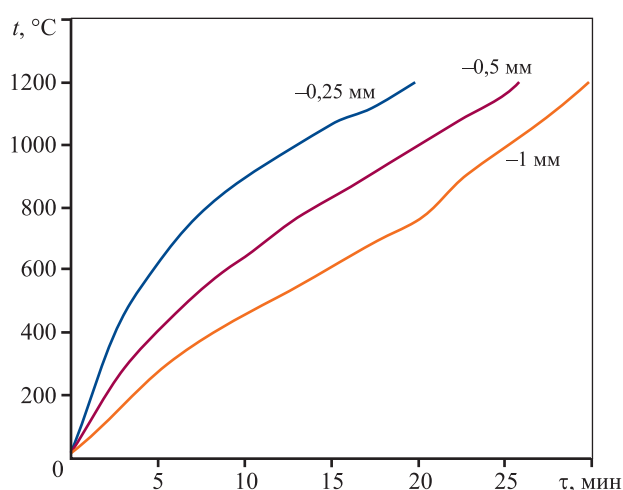


Рис. 1. Зависимость температуры образцов разной крупности от продолжительности нагрева в муфельной печи

Fig. 1. Temperature as a function of heating duration in a muffle furnace

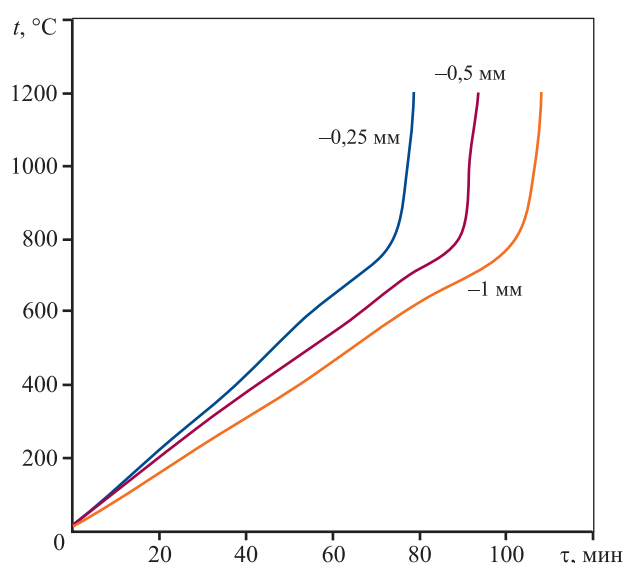


Рис. 2. Зависимость температуры образцов разной крупности от продолжительности микроволнового нагрева

Fig. 2. Temperature as a function of microwave heating duration

независимыми магнетронами и системой контроля, что позволило установить мощность 1 кВт с частотой СВЧ-излучения 2,5 ГГц и снимать температурные показатели. В каждом испытании образец концентрата сподумена массой 100 г помещали в стеклянную посуду, так как она прозрачна для микроволнового излучения. Толщина слоя материала была постоянной — 10 мм. Профили зависимости температуры образцов от времени микроволнового воздействия приведены на рис. 2.

Эффективность микроволнового нагрева зависит от теплофизических свойств образца [25]. Сподумен слабо поглощает СВЧ-излучение при низкой температуре. Скорость нагрева является линейной примерно до 700 °С и составляет около 20 °С/мин, что ниже в сравнении с прямым нагревом в муфельной печи, а после 800 °С она резко возрастает до 70 °С/мин. Это обусловлено изменением диэлектрических свойств сподумена при достижении данной температуры. Критическая ее величина, после которой α-сподумен поглощает микроволновую энергию, как сообщается в литературе, составляет около 634 °С [13], что и объясняет резкий рост скорости его нагрева. Когда температура повышается примерно до 800 °С, профили нагрева быстро становятся почти экспоненциальными, достигая 1200 °С примерно за 6 мин.

Результаты показали, что время, необходимое для повышения температуры с 800 до 1200 °С, бы-

ло намного меньше при использовании микроволнового излучения. Прямой метод нагрева дает лучшие результаты при $t < 800$ °С. Температурные профили, показанные на рис. 1 и 2, свидетельствуют об эффективности гибридного нагрева сподумена.

Температурные профили применения разных методов нагрева свидетельствуют о том, что небольшие частицы сподумена быстрее превращаются в β -сподумен при меньшем времени теплового воздействия. Это означает, что размер частиц влияет как на микроволновый, так и на прямой нагревы сподумена.

Были сопоставлены характеристики выщелачивания образцов, подвергнутых микроволновому и обычному видам прокаливания. Для извлечения лития из прокаленных образцов (т.е. β -сподумена) проводили сульфатизирующий обжиг с последующим выщелачиванием водой. К прокаленному образцу добавляли концентрированную серную кислоту. Затем смесь нагревали в печи при $t = 250$ °С в течение 60 мин. После сульфатизирующего обжига и охлаждения до комнатной температуры добавляли дистиллированную воду и полученную смесь перемешивали в течение 120 мин при комнатной температуре со скоростью 200 об/мин для выщелачивания растворимого сульфата лития, образовавшегося во время обжига. Затем фильтрат отделяли от твердого остатка фильтрованием с использованием воронки Бюхнера, колбы Бунзена и фильтровальной бумаги. Кеки выщелачивания и продуктивные растворы анализировали на содержание Li, Fe, Na и Ca. Исследовали только образцы крупностью менее 0,25 мм.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлен баланс металла при традиционном нагреве и микроволновом излучении.

При прямом нагреве извлечение лития составило 97,37 % против 96,82 % при СВЧ. Основываясь на результатах, можно заключить, что α -сподумен обладает весьма низкой реакционной способностью, что свидетельствует о малой эффективности выщелачивания лития. На рис. 3 представлено

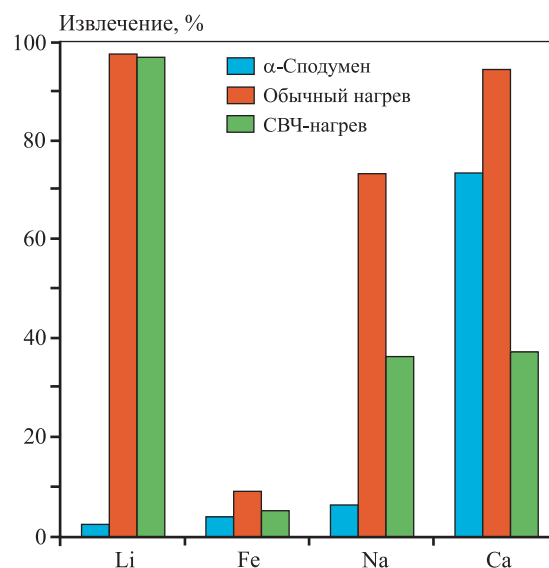


Рис. 3. Извлечение основных элементов при выщелачивании из необработанного и прокаленного с помощью микроволнового и обычного методов нагрева образцов концентрата сподумена

Fig. 3. Extraction of major elements by leaching from initial spodumene concentrates and calcined by microwave and conventional methods

Баланс металла

Metal balance

Продукт	Масса (объем), г (мл)	Содержание, % (г/л)				Извлечение, %			
		Li	Fe	Na	Ca	Li	Fe	Na	Ca
Нагрев в муфельной печи									
Продуктивный раствор	(100,02)	(1,27)	(0,02)	(0,30)	(0,57)	97,37	9,81	72,25	94,32
Кек выщелачивания	98,35	0,03	0,22	0,12	0,03	2,63	90,19	27,75	5,68
Исходный материал	100,00	1,30	0,24	0,42	0,60	100,00	100,00	100,00	100,00
Микроволновый нагрев									
Продуктивный раствор	(100,04)	(1,26)	(0,01)	(0,16)	(0,23)	96,82	5,06	37,36	38,04
Кек выщелачивания	98,23	0,04	0,23	0,27	0,38	3,18	94,94	62,64	61,96
Исходный материал	100,00	1,30	0,24	0,42	0,60	100,00	100,00	100,00	100,00

извлечение железа, натрия и кальция при выщелачивании из необработанного и прокаленного с помощью микроволнового и обычного методов нагрева образцов концентрата сподумена. Полученные результаты показали, что при СВЧ-воздействии извлечение этих элементов было ниже, что дает преимущество перед обычным нагревом в последующих процессах извлечения лития из продуктивных растворов.

Заключение

В работе изучено влияние мощности микроволнового излучения на выщелачиваемость лития. Когда температура повышается примерно до 700 °С, скорость нагрева СВЧ-излучением резко возрастает, достигая 1200 °С примерно за 6 мин. Установлено, что мощность микроволн оказывает существенное влияние на фазовые превращения и, соответственно, выщелачиваемость прокаленных образцов сподуменного концентрата.

Показано, что наиболее эффективным способом нагрева является комбинирование обычного и микроволнового воздействий на образец. Основываясь на результатах проведенных исследований, можно предположить, что нагревание обычным методом целесообразно проводить при температуре до 800 °С, а при ее достижении применять СВЧ-воздействие. Такой способ позволит реализовать максимальную скорость нагрева образцов.

Таким образом, при применении комбинированного метода возможно достигать температуры образцов 1200 °С примерно за 14 мин против 20 и 80 мин при обычном и микроволновом воздействиях соответственно.

При использовании микроволнового излучения было получено извлечение лития 96,82 %, что сравнимо с извлечением из прокаленного образца при обычном нагреве. Кроме того, прокаливание с помощью микроволнового излучения привело к меньшему количеству примесей в фильтрате, что является преимуществом в последующих процессах переработки.

Уточнение полученных результатов возможно при создании опытно-промышленной установки для реализации комбинированной схемы нагрева и проведения дальнейших исследований.

Список литературы/References

1. Salakjani N.K., Singh P., Nikoloski A.N., Production of lithium — a literature review Pt. 1: Pretreatment of

- Spodumene. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2020; 41(5):335—348.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1643343>
2. U.S. Geological Survey Mineral commodity summaries 2023. Reston, 2023. 214 p. URL: <https://www.kriittisetmateriaalit.fi/wp-content/uploads/2023/02/Mineral-Commodity-Summaries-2023-USGS-Jan-2023.pdf> (accessed: 15.06.2023).
3. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Ануфриева С.И., Рогожин А.А. Прорывные технологии прямого извлечения лития из гидроминерального сырья. В сб.: *Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование: Труды Второй научно-практической конференции с международным участием* (г. Москва, 07—08 декабря 2021 г.). М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. С. 175—189.
4. Отчет «Обзор рынка сподумена и гидроксида лития в мире». М.: ООО «ИГ «Инфомайн», 2021. 179 с. URL: <http://www.infomine.ru/research/38/650/> (дата обращения: 17.04.2023).
5. Степанов С.С. Совместное предприятие «Норникеля» и «Росатома» получило право на разработку Колмозерского месторождения. URL: <https://www.nornickel.ru/news-and-media/press-releases-and-news/sovместnoe-predpriyatie-nornikelya-i-rosatoma-poluchilo-litsenziyu-na-razrabotku-kolmozerskogo-mestorozhdeniya/> (дата обращения: 15.05.2023).
6. Касиков А.Г., Щелокова Е.А., Яковлев К.А., Корвин В.Н., Глуховская И.В. Сернокислотное разложение сподуменного концентрата Колмозерского месторождения. *Труды Кольского научного центра РАН. Сер.: Технические науки*. 2023;14(2):102—106.
<http://dx.doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.2.018>
Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Yakovlev K.A., Korovin V.N., Glukhovskaya I.V. Sulfuric acid decomposition of the spodumene concentrate of the Kolmozerskoe deposit. In: *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Engineering Sciences*. 2023;14(2):102—106. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.2.018>
7. Tadesse B., Makuei F., Albijanic B., Dyer L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*. 2019;131:170—184.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
8. Youqi Fan, Hu Li, Chang Lu, Shiliang Chen, Yonglin Yao, Hanbing He, Shuai Ma, Zhen Peng, Kangjun Shao. A novel method for recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries inspired by the mineral characteristics of natural spodumene. *Journal of Cleaner Production*. 2023; 417(7):41—48.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138043>

9. Zhang S.J., Cui L.W., Kong L.H., Jiang A.L., Li J.B. Summarize on the lithium mineral resources and their distribution at home and abroad. *Nonferrous Metals Engineering*. 2020;10(10): 95–104.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-1744.2020.10.015>
10. Zhang L., Yang H.P., Liu L., Ding G.F. 2020. Global technology trends of lithium extraction. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*. 2020; 40(5): 24–31.
<https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.004>
11. Roskill: CO₂ emissions from lithium production set to triple by 2025. URL: <https://www.greencarcongress.com/2020/10/20201006-roskill.html> (accessed: 13.05.2023).
12. Галеева Е.В., Кудряшов Н.М. Редкометалльные пегматитовые месторождения зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (Кольский регион). В сб.: *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. Апатиты: Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, 2022. С. 37–41.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.007>
13. Dessemond C., Soucy G., Harvey J.P., Ouzilleau P. Phase transitions in the α – γ – β spodumene thermodynamic system and impact of γ -spodumene on the efficiency of lithium extraction by acid leaching. *Minerals*. 2020; 10(6):98–107.
<http://dx.doi.org/10.3390/min10060519>
14. Alhadad M.F., Oskierski H.C., Chischi J., Senanayake G., Dlugogorski B.Z. Lithium extraction from β -spodumene: A comparison of keatite and analcime processes. *Hydrometallurgy*. 2023;215:15–23.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105985>
15. Salakjani N.Kh., Singh P., Nikoloski A.N. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. *Minerals Engineering*. 2019;138:161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003>
16. Морозова Л.Н., Базай А.В. Сподумен — основной источник лития редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения. В сб.: *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. Апатиты: Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, 2022. С. 369–373.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.070>
17. Yunfeng S., Tianyu Z., Lihua H., Zhongwei Z., Xuheng L., A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy*. 2019;189: 68–75.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105141>
18. Rezaee M., Han Sh., Sagzhanov D., Hassas B.V., Slawicki T.M., Agrawal D., Akbari H., Mensah-Biney R. Microwave-assisted calcination of spodumene for efficient, low-cost and environmentally friendly extraction of lithium. *Powder Technology*. 2022;397:115–132.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.11.036>
19. Quartaroli L., Brandão B., Silveira A., Nakamura M., Toma H. Improving the lithium recovery using leached beta-spodumene residues processed by magnetic nanohydrometallurgy. *Minerals Engineering*. 2022;186:223–241.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107747>
20. Nobuyuki M., Shoki K., Eiji M. Microwave-based extractive metallurgy to obtain pure metals: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021;5:13–28.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100306>
21. Zhu Y., Zhang D., Qiu S., Liu C., Yu J., Can J. Lithium recovery from pretreated α -spodumene residue through acid leaching at ambient temperature. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2023;101(8):4360–4373.
<https://doi.org/10.1002/cjce.24806>
22. Yoğurtcuoğlu E. Investigation of the effect of cyanidation after microwave roasting treatment on refractory gold/silver ores by characterization studies. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2023;59(1):14–21.
<https://doi.org/10.37190/ppmp/157487>
23. Фурев И.Л., Нерадовский Ю. Н. Выбор рациональной технологии переработки руды Колмозерского месторождения на основе изучения химического и минерального составов рудоразборной пробы. *Труды Кольского научного центра РАН. Сер.: Технические науки*. 2023;14(1):245–249.
<http://dx.doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.1.044>
- Fureev I.L., Neradovsky Yu. N. Choice of rational technology for processing ore from the Kolmozerskoe deposit based on the study of the chemical and mineral composition of the ore-gathering sample. In: *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Engineering sciences*. 2023;14(1):245–249. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.1.044>
24. Tadesse B., Makuei F., Albijanic B., Dyer L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*. 2019;131:170–184.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
25. Volpi M., Pirola C., Rota C., Joaquim A., Carnaroglio D. Microwave-assisted sample preparation of α -spodumene: A simple procedure for analysis of a complex sample. *Minerals Engineering*. 2022;187:33–42.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107820>

Информация об авторах

Ольга Николаевна Криволапова — к.т.н., доцент кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».
<https://orcid.org/0000-0002-5055-9430>
E-mail: onk@misis.ru

Илья Леонидович Фуреев — руководитель направления лаборатории комплексной переработки рудного сырья, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»)
<https://orcid.org/0009-0007-7674-526X>
E-mail: ifureev@mail.ru

Information about the authors

Olga N. Krivolapova — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Nonferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology “MISIS”.
<https://orcid.org/0000-0002-5055-9430>
E-mail: onk@misis.ru

Ilya L. Fureev — Head of the Department of the Laboratory for the Complex Processing of Ore Raw Materials, State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (JSC “Giredmet”).
<https://orcid.org/0009-0007-7674-526X>
E-mail: ifureev@mail.ru

Вклад авторов

О.Н. Криволапова — определение цели работы, руководство экспериментами, написание текста статьи.

И.Л. Фуреев — подготовка смеси и исходных образцов, проведение лабораторных экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

O.N. Krivolapova — determined the purpose of the work, supervised the experiments, wrote the article.

I.L. Fureev — prepared mixtures and initial samples, conducted laboratory experiments, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 04.09.2023, доработана 08.10.2023, подписана в печать 10.10.2023

The article was submitted 04.09.2023, revised 08.10.2023, accepted for publication 10.10.2023

УДК 669.017:620.197

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-13-21>

Научная статья

Research article



Влияние лития на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl

И.Н. Ганиев¹, Г.М. Рахматуллоева², Ф.Ш. Зокиров¹, Б.Б. Эшов²¹Таджикский технический университет им. М.С. Осими

734043, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-т Академиков Раджабовых, 10

²Центр по исследованию инновационных технологий Национальной академии наук Таджикистана

734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр-т Айни, 299/3

✉ Изатулло Наврузович Ганиев (ganievizatullo48@gmail.com)

Аннотация: Среди всех известных металлов алюминий по электропроводности занимает 4-е место после серебра, меди и золота. Электропроводность отожженного алюминия составляет приблизительно 62 % IACS от электропроводности отожженной стандартной меди, которая при $t = 20^\circ\text{C}$ принимается за 100 % IACS. Однако благодаря малому удельному весу алюминий обладает проводимостью на единицу массы в 2 раза большей, чем медь, что дает нам представление об экономической выгоде применения его в качестве материала для проводников. При равной проводимости (одна и та же длина) алюминиевый проводник имеет площадь поперечного сечения на 60 % больше, чем медный, а его масса составляет только 48 % от массы меди. В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Повышение этого значимого показателя возможно за счет введения легирующих добавок. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая, однако, заметное снижение электропроводности. В работе исследовано влияние добавки лития на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава марки А5, модифицированного 0,1 мас.% Ti (сплава AlTi0.1), в среде электролита NaCl. Эксперименты проведены потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что добавка лития в сплав AlTi0.1 способствует смещению потенциалов свободной коррозии, пitting-образования и репассивации в положительную область значений, а скорость коррозии при введении 0,01–0,50 мас.% Li снижается на 10–20 %. В зависимости от концентрации хлорид-иона в электролите NaCl отмечен рост скорости коррозии сплавов и смещение электрохимических потенциалов в область отрицательных значений.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AlTi0.1, литий, потенциостатический метод, стационарный потенциал, потенциал коррозии, скорость коррозии, электролит NaCl.

Для цитирования: Ганиев И.Н., Рахматуллоева Г.М., Зокиров Ф.Ш., Эшов Б.Б. Влияние лития на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):13–21.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-13-21>

Effect of lithium on the anodic behavior of AlTi0.1 aluminum conducting alloy in NaCl electrolyte environment

I.N. Ganiev¹, G.M. Rakhmatulloeva², F.Sh. Zokirov¹, B.B. Eshov²¹Tajik Technical University named after M.S. Osimi

10 Academician Rajabov Prosp., Dushanbe 734043, Republic of Tajikistan

²Center for Research of Innovative Technologies
of the National Academy of Sciences of Tajikistan

299/3 Aini Prosp., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan

✉ Izatullo N. Ganiev (ganievizatullo48@gmail.com)

Abstract: Aluminum ranks as the fourth most conductive metal, trailing behind silver, copper, and gold in electrical conductivity. Annealed aluminum demonstrates an approximate 62 % conductivity of the International IACS compared to annealed standard copper, which registers 100 % IACS at $t = 20^\circ\text{C}$. Because to its low specific gravity, aluminum exhibits twice the conductivity per unit mass compared to copper,

showcasing its potential economic advantage as a material for conducting electricity. For equal conductivity (in terms of length), an aluminum conductor exhibits a cross-sectional area 60 % larger than that of copper, while weighing only 48 % of copper's mass. However, the widespread use of aluminum as a conductor in electrical engineering is often challenging and sometimes unfeasible due to its inherent low mechanical strength. Enhancing this crucial property is achievable through the addition of dopants. However, this approach tends to elevate mechanical strength at the cost of noticeable reductions in electrical conductivity. This study investigates the impact of lithium addition on the anodic behavior of an A5 aluminum conductor alloy, specifically modified with 0.1 wt.% Ti (AlTi0.1 alloy), within a NaCl electrolyte environment. The experiments were conducted utilizing the potentiostatic method in potentiodynamic mode at a potential sweep rate of 2 mV/s. Results indicate that the introduction of lithium to the AlTi0.1 alloy leads to a shift in the potentials of free corrosion, pitting, and repassivation towards positive values. Additionally, the corrosion rate decreases by 10–20 % with the incorporation of 0.01–0.50 wt.% Li. Moreover, varying concentrations of chloride ions in the NaCl electrolyte prompt fluctuations in the corrosion rate of the alloys and a shift in electrochemical potentials towards the negative range.

Key words: AlTi0.1 aluminum alloy, lithium, potentiostatic method, stationary potential, corrosion potential, corrosion rate, NaCl electrolyte.

For citation: Ganiev I.N., Rakhmatulloeva G.M., Zokirov F.Sh., Eshov B.B. Effect of lithium on the anodic behavior of AlTi0.1 aluminum conducting alloy in NaCl electrolyte environment. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):13–21.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-13-21>

Введение

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100 °С. Повышение его механической прочности возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов [1–3], однако в таком случае заметно снижается электропроводность [4–7].

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показало, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих элементов типа Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Все они существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменение этого показателя [8–11].

В настоящее время существуют несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, наличием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение исходного зерна сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка, в нашем случае титана, должна удовлетворять следующим требованиям:

— обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава;

— температура плавления добавки должна быть выше, чем у алюминия;

— необходимы структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [12; 13].

Роль модификаторов сводится к уменьшению поверхностного натяжения на гранях кристалла, что способствует увеличению скорости зарождения центров кристаллизации. Замедление роста кристаллов приводит к увеличению числа центров кристаллизации и измельчению структуры. Однако четкого разделения на модификаторы 1-го и 2-го рода и легирующие элементы нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком и абсолютно не растворимых в твердом состояниях [14; 15].

Особенности коррозионного поведения и электрохимической обработки алюминиевых сплавов рассмотрены в работах [16–21].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния добавки лития на коррозионно-электрохимические свойства алюминия марки А5, модифицированного 0,1 мас.% Ti (сплава AlTi0.1).

Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Для приготовления образцов сплавов были использованы алюминий марки А5 (ГОСТ 110669-01), титан ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) и металлический литий ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75). Из них получали сплавы в печах типа СШОЛ, из которых в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм для электрохимических исследований. Рабочей поверхностью служил торец электрода.

Нерабочую часть образцов изолировали смолой (смесь 50 % канифоли и 50 % парафина). Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной на уровне 20 °C с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, а вспомогательным — платиновый. Исследования электрохимических свойств тройных сплавов осуществляли по методике, описанной в работах [22–26].

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного

алюминиевого сплава AlTi0.1 в среде электролита — 3 %-ного NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, кр. I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кр. II) и по пересечению кривых I и II или по изгибу на кривой II определяли величину потенциала репассивации ($E_{р.п.}$). Далее переходили в катодную область до значения потенциала $-1,2$ В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 1, кр. III) путем подщелачивания около электродной поверхности. Наконец образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис. 1, кр. IV) и по анодным кривым определяли основные электрохимические параметры процесса коррозии сплавов.

Расчет тока коррозии ($i_{кор}$) как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафелевской наклонной $b_k = 0,12$ В и того факта, что в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии:

$$K = i_{кор} \kappa,$$

где $\kappa = 0,335$ г/(А·ч) — электрохимический эквивалент алюминия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с добавкой лития в среде электролита NaCl показывают, что введение 0,01–0,5 % Li способствует смещению потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор}$) в положительную область значений (рис. 2). При этом чем больше количество модифицирующего компонента (лития), тем положительнее величина $E_{св.кор}$. Последняя при переходе от 0,03 %-ного NaCl к 3,0 %-ному становится более отрицательной независимо от количества модифицирующей добавки (Li) в сплаве AlTi0.1.

В таблице обобщены коррозионно-электрохимические характеристики исследуемого сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания лития в исходном образце AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещают-

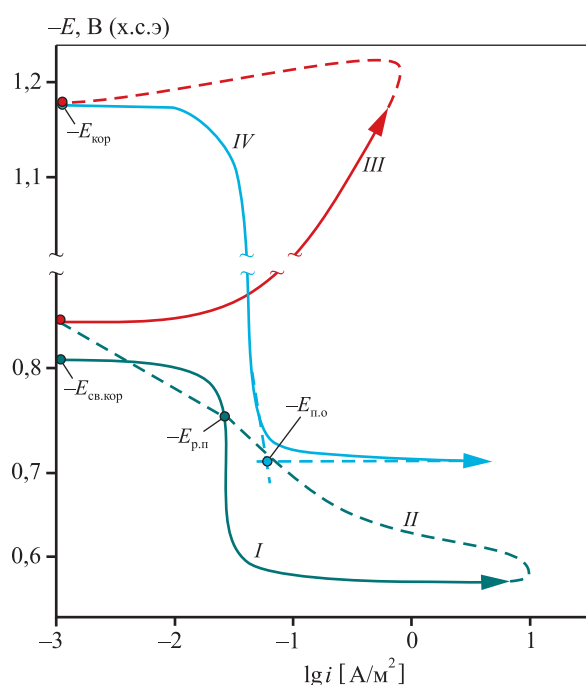


Рис. 1. Полная поляризационная кривая (при скорости развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита — 3,0 %-ного NaCl

$E_{п.о}$ — потенциал питтингообразования;
 $E_{р.п}$ — потенциал репассивации, $E_{кор}$ — потенциал коррозии

Fig. 1. Full polarization curve (at a potential sweep rate of 2 mV/s) of AlTi0.1 aluminum conducting alloy in a 3.0 % NaCl electrolyte environment

$E_{п.о}$ — potential of pitting formation; $E_{р.п}$ — repassivation potential;
 $E_{кор}$ — corrosion potential

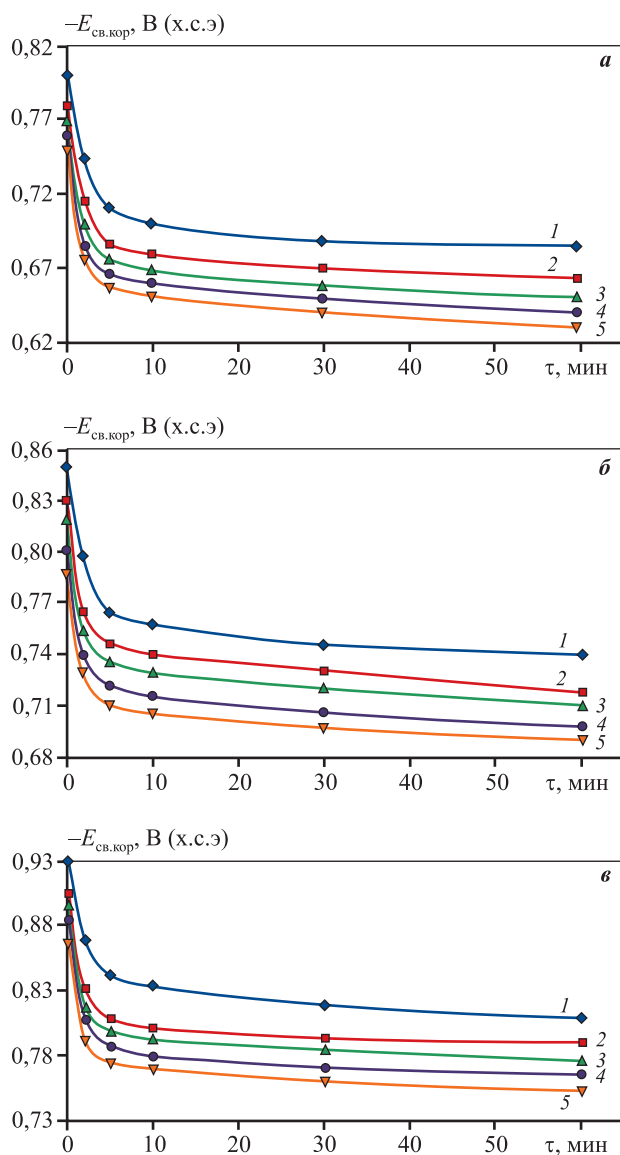


Рис. 2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных литием образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас.‰: 0,03 (а), 0,3 (б) и 3,0 (в)
Содержание Li, мас.‰: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4) и 0,50 (5)

Fig. 2. Potential of free corrosion plotted against time for the initial AlTi0.1 aluminum conducting alloy (1) and lithium-modified alloys (2–5) in NaCl electrolyte environment, wt.‰: 0.03 (a), 0.3 (б) and 3.0 (в)
Li, wt.‰: 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 (4) and 0.50 (5)

ся в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода в среде NaCl.

Скорость коррозии (K) сплавов, содержащих 0,01–0,5 % Li, на 10–20 % меньше, чем у исходного образца AlTi0.1.

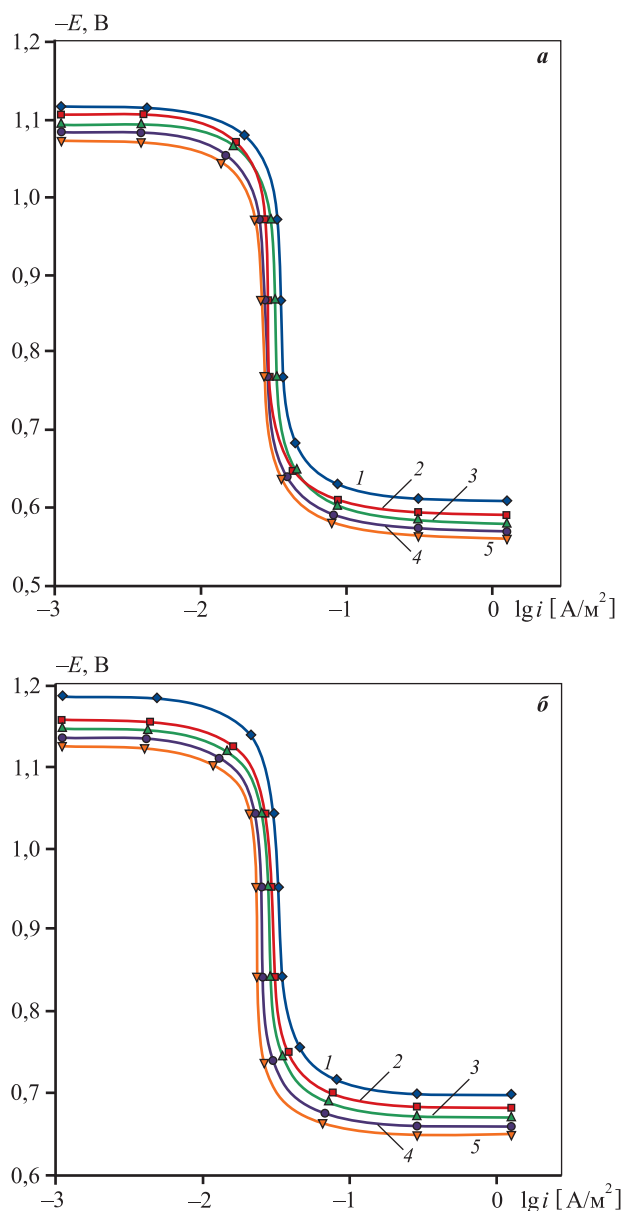


Рис. 3. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных образцов (2–5) в среде электролита NaCl, мас.‰: 0,03 (а) и 3,0 (б)
Содержание Li, мас.‰: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4) и 0,50 (5)

Fig. 3. Anode branches of potentiodynamic curves (potential sweep rate 2 mV/s) of the initial AlTi0.1 aluminum conducting alloy (1) and lithium-modified variants (2–5) in NaCl electrolyte environment 0.03 % (а) and 3.0 % (б)
Li, wt.‰: 0 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 (4) and 0.50 (5)

Таким образом, модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 литием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в положительную область анодных ветвей потенциоди-

Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, модифицированного литием, в среде электролита NaCl

Corrosion and electrochemical characteristics of AlTi0.1 aluminum conducting alloy with varying lithium modifications in NaCl electrolyte environment

NaCl, мас.%	Li, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э)				Параметры коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{р.п}}$	$i_{\text{кор}}$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/(м ² ·ч)
0,03	0,0	0,685	1,120	0,610	0,660	0,048	16,0
	0,01	0,663	1,100	0,591	0,640	0,045	15,0
	0,05	0,650	1,090	0,582	0,630	0,043	14,4
	0,1	0,640	1,080	0,570	0,620	0,041	13,7
	0,5	0,630	1,071	0,560	0,610	0,039	13,0
0,30	0,0	0,740	1,150	0,650	0,690	0,068	22,7
	0,01	0,718	1,132	0,630	0,669	0,065	21,7
	0,05	0,710	1,125	0,619	0,660	0,062	21,1
	0,1	0,698	1,112	0,610	0,650	0,061	20,4
	0,5	0,690	1,100	0,600	0,641	0,059	19,7
3,00	0,0	0,809	1,180	0,700	0,750	0,086	28,8
	0,01	0,790	1,165	0,682	0,733	0,083	27,8
	0,05	0,776	1,154	0,670	0,725	0,081	27,1
	0,1	0,765	1,143	0,661	0,716	0,079	26,4
	0,5	0,752	1,130	0,650	0,705	0,077	25,7

намических кривых (рис. 3). Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным сплавам, располагаются левее кривой исходного образца AlTi0.1, т.е. скорость анодной коррозии у них несколько меньше во всех исследованных средах (см. рис. 3).

Зависимости скорости коррозии сплава AlTi0.1 от содержания в нем лития и концентрации электролита NaCl представлены на рис. 4. Выявлено, что добавки лития в сплав AlTi0.1 уменьшают скорость его коррозии при всех исследованных концентрациях электролита NaCl.

На рис. 5 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от количества добавки в нем лития при различных концентрациях электролита NaCl. Видно, что по мере увеличения содержания модификатора этот показатель коррозии снижается. Концентрацию лития в сплаве AlTi0.1 в пределах 0,05–0,50 мас.% можно считать оптимальной, так как в этом случае сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением содержания хлорид-иона

наблюдается повышение скорости коррозии как исходного алюминиевого сплава, так и модифицированного литием.

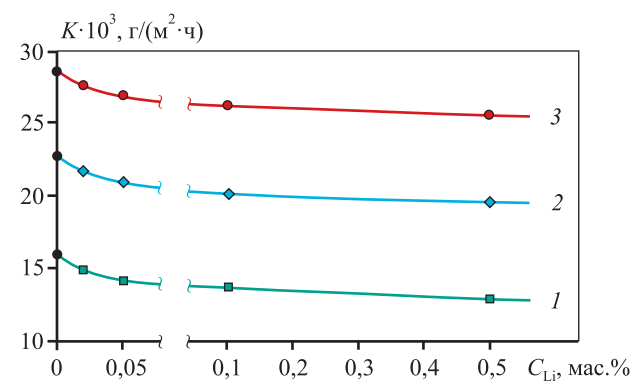


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания в нем лития и концентрации электролита NaCl, мас.%: 0,03 (1), 0,3 (2) и 3,0 (3)

Fig. 4. Corrosion rate variations of the AlTi0.1 aluminum conducting alloy plotted against lithium content in NaCl electrolyte environment, wt.%: 0.03 (1), 0.3 (2) and 3.0 (3)

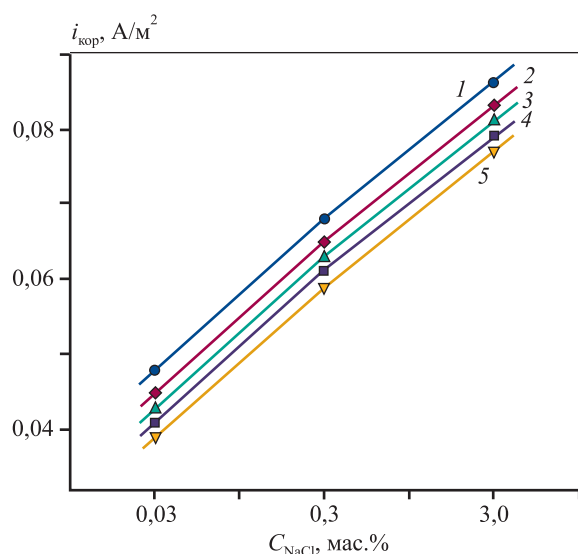


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) и модифицированных образцов с литием (2–5) от концентрации электролита NaCl
Содержание Li, мас. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4) и 0,50 (5)

Fig. 5. Corrosion current density comparison between the initial AlTi0.1 aluminum conducting alloy (1) and lithium-modified alloys (2–5) in relation to the concentration of NaCl electrolyte

Li, wt. %: 0 (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4), 0,50 (5)

Заключение

Сплавы алюминия относятся к материалам с высокой химической активностью и легко вступают в соединения с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0,01–0,02 мкм и может быть увеличена до 5 или 50 мкм путем химического или анодного оксидирования [27; 28].

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости оксидной пленки, а также от химического состава сплава и вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на этот показатель также отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [28]. Коррозионная стойкость таких материалов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, т.е. формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно зна-

чительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость.

Повышение характеристик алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых материалов и использованием прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [27; 28].

Положительное действие добавки лития на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Коррозионная стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и литием, т.е. от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления и небольшие прочность и твердость. К ним относятся и щелочные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавки лития на анодные характеристики и скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. Выявленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

Список литературы/References

1. Снитовский Ю.П. Влияние состава легирующих элементов на физико-механические свойства алюминия. *Вестник Югорского государственного университета*. 2022;4(67):68–76. <https://doi.org/10.18822/byusu20220468-76>
Snitovsky Yu.P. The influence of the composition of alloying elements on the physical and mechanical properties of aluminum. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2022;4(67):68–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.18822/byusu20220468-76>
2. Короткова Н.О., Белов Н.А., Авксентьева Н.Н., Аксенов А.А. Влияние добавки кальция на фазовый состав и физико-механические свойства проводникового сплава Al–0,5% Fe–0,2% Si–0,2% Zr–0,1% Sc. *Физика металлов и металловедение*. 2020; 121(1): 105–112. <https://doi.org/10.31857/S001532302001009X>

- Korotkova N.O., Belov N.A., Avksentyeva N.N., Akse-
nov A.A. The influence of calcium additives on the phase
composition and physical and mechanical properties of
the conductor alloy Al—0.5% Fe—0.2% Si—0.2% Zr—
0.1%Sc. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2020; 121(1):105—
112. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S001532302001009X>
3. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние
добавки циркония на прочность и электросопротив-
ление холоднокатаных алюминиевых листов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2009;(4):42—47.
Belov N.A., Alabin A.N., Prokhorov A.Yu. The influence
of zirconium additives on the strength and electrical
resistance of cold-rolled aluminum sheets. *Izvestiya. Non-
Ferrous Metallurgy*. 2009;(4):42—47. (In Russ.).
 4. Duan Yu., Xu G.F., Zhou L., Xiao D. Achieving high
superplasticity of a traditional thermal—mechanical
processed non-superplastic Al—Zn—Mg alloy sheet
by low Sc additions. *Journal of Alloys and Compounds*.
2015;638:364—373.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.090>
 5. Belov N.A., Alabin A.N., Teleulova A.R. Comparative
analysis of alloying additives as applied to the production
of heat-resistant aluminum-base wire. *Metal Science and
Heat Treatment*. 2012;9:455—459.
<https://doi.org/10.1007/s11041-012-9415-5>
 6. Белый Д.И. Алюминиевые сплавы для токопрово-
дящих жил кабельных изделий. *Кабели и провода*.
2012;1:8—15.
Bely D.I. Aluminum alloys for conductive cores of cable
products. *Kabeli i provoda*. 2012;1:8—15. (In Russ.).
 7. Chao R.Z., Guan X.H., Guan R.G., Tie D., Lian C.,
Wang X. Effect of Zr and Sc on mechanical properties and
electrical conductivities of Al wires. *Transactions of Non-
Ferrous Metals Society of China* (Eng. Ed.). 2014;24:3164—
3169. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63456-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63456-7)
 8. Fallah V., Langelier B., Ofori-Opoku N., Raeisia B.,
Provatas N., Esmaili S. Cluster evolution mechanisms
during aging in Al—Mg—Si alloys. *Acta Materialia*.
2016;103:290—300.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.027>
 9. Mavlyutov A.M., Bondarenko A.S., Murashkin M.Y.,
Boltynjuk E.V., Valiev R.Z., Orlova T.S. Effect of anneal-
ing on microhardness and electrical resistivity of nano-
structured SPD aluminium. *Journal of Alloys and Com-
pounds*. 2017;698:539—546.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.240>
 10. Останина Т.В., Швейкин А.И., Трусов П.В. Из-
мельчение зеренной структуры металлов и сплавов
при интенсивном пластическом деформировании:
экспериментальные данные и анализ механизмов. *Вестник Пермского национального исследовательско-*
го политехнического университета. Механика. 2020;2:
85—111. <https://doi.org/10.15593/perm.mech/2020.2.08>
 11. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys
for aeronautic applications: state of the art and perspec-
tives. *Metals*. 2019;9(6):662.
<https://doi.org/10.3390/met9060662>
 12. Jarry P., Rappaz M. Recent advances in the metallurgy of
aluminium alloys. Pt. I: *Solidification and Casting*. *C. R.
Phys*. 2018;19:672—687.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.09.003>
 13. Деев В.Б., Ри Э.Х., Прусов Е.С., Ермаков М.А., Гон-
чаров А.В. Модифицирование литейных алюми-
ниевых сплавов системы Al—Mg—Si обработкой жид-
кой фазы наносекундными электромагнитными
импульсами. *Известия вузов. Цветная металлургия*.
2021;27(4):32—41.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-32-41>
Deev V.B., Ri E.Kh., Prusov E.S., Ermakov M.A.,
Goncharov A.V. Modification of cast aluminum alloys
of the Al—Mg—Si system by treating the liquid phase
with nanosecond electromagnetic pulses. *Izvestiya. Non-
Ferrous Metallurgy*. 2021;27(4):32—41. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-32-41>
 14. Долгополов В.Г., Дубровский В.А., Симонов М.Ю.,
Симонов Ю.Н., Юрченко А.Н., Шибанова К.А. Спо-
собы влияния на структуру и свойства алюми-
ниевых сплавов, используемых в авиакосмической от-
расли. *Вестник ПНИПУ*. 2016;18(2):50—62.
<https://doi.org/10.15593/2224-9877/2016.2.04>
Dolgoplov V.G., Dubrovsky V.A., Simonov M.Yu., Simo-
nov Yu.N., Yurchenko A.N., Shibanova K.A. Me-
thods of influencing the structure and properties of
aluminum alloys used in the aerospace industry. *Vestnik
PNIPU*. 2016;18(2):50—62. (In Russ.).
<https://doi.org/10.15593/2224-9877/2016.2.04>
 15. Дуюнова В.А., Трапезников А.В., Леонов А.А., Коре-
нева Е.А. Модифицирование литейных алюми-
ниевых сплавов (обзор). *Труды ВИАМ*. 2023;4(122):14—26.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-4-14-26>
Duyunova V.A., Trapeznikov A.V., Leonov A.A., Kore-
neva E.A. Modification of cast aluminum alloys (review).
Trudy VIAM. 2023;4(122):14—26. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-4-14-26>
 16. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Храмова А.В.,
Михалишин И.О. Влияние анионов на электро-

- химическое поведение алюминия в растворах солей. *Вестник технологического университета*. 2018;21(7):46–50.
- Grigorieva I.O., Dresvyannikov A.F., Khramova A.V., Mikhailishin I.O. Influence of anions on the electrochemical behavior of aluminum in salt solutions. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2018;21(7):46–50. (In Russ.).
17. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Хайруллина Л.Р., Печенина Ю.С. Особенности анодного растворения комбинированного электрода железо-титан в водных растворах, содержащих галогенид-ионы. *Вестник технологического университета*. 2017;20(13):43–47.
- Grigorieva I.O., Dresvyannikov A.F., Khairullina L.R., Pechenina Yu.S. Features of anodic dissolution of a combined iron-titanium electrode in aqueous solutions containing halide ions. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2017;20(13):43–47. (In Russ.).
18. Григорьева И.О., Межевич Ж.В. Технология электрохимической и химической обработки металлов. Казань: КНИТУ, 2019. 144 с.
19. Dresvyannikov A.F., Grigoryeva I.O., Khayrullina L.R. Anodic behavior of a titanium-aluminum hybrid electrode: Formation of hydroxide-oxide compounds. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017;53(6):1050–1058.
<https://doi.org/10.1134/S2070205117060090>
20. Попова А. А. Методы защиты от коррозии: Курс лекций. Санкт-Петербург: Лань, 2014. 272 с.
<https://e.lanbook.com/book/211634>
21. Андрушевич А.А., Ушеренко С.М. Коррозионная стойкость динамически нагруженного литейного сплава АК12. *Литье и металлургия*. 2017;2(87):70–75.
<https://rep.bntu.by/handle/data/31584>
- Andrushevich A.A., Usherenko S.M. Corrosion resistance of dynamically loaded casting alloy AK12. *Lityo i metallurgiya*. 2017;2(87):70–75. (In Russ.).
<https://rep.bntu.by/handle/data/31584>
22. Ganiev I.N., Rakhmatulloeva G.M., Zokirov F.Sh., Eshov B.B. The effect of sodium additives on the anodic behavior of AlTi0.1 aluminum conductor alloy in a medium of NaCl electrolyte. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023;59(4):451–455.
<https://doi.org/10.1134/S2070205123700727>
23. Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш. Влияние кальция на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. *Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2021; 58(84):33–37.
<https://doi.org/10.36807/1998-9849-2021-58-84-33-37>
- Ganiev I.N., Faizulloev R.J., Zokirov F.Sh. The influence of calcium on the anodic behavior of aluminum conductor alloy AlTi0.1 in a NaCl electrolyte environment. *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2021;58(84):33–37. (In Russ.).
<https://doi.org/10.36807/1998-9849-2021-58-84-33-37>
24. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Влияние бария на анодное поведение сплава АК12М2. *Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования*. 2018;3(43):30–33.
- Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Berdiev A.E., Sangov M.M. The effect of barium on the anodic behavior of the AK12M2 alloy. *Vestnik Tadzhijskogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Inzhenernye Issledovaniya*. 2018;3(43):30–33. (In Russ.).
25. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Влияние стронция на анодное поведение сплава АК12М2. *Доклады АН Республики Таджикистан*. 2019;62(2):93–98.
- Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Berdiev A.E., Sangov M.M. The effect of strontium on the anodic behavior of the AK12M2 alloy. *Doklady AN Respubliki Tadjikistan*. 2019;62(2):93–98. (In Russ.).
26. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Амиров А.Дж. Влияние лантана на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в среде электролита NaCl. *Вестник ПНИПУ*. 2023;3:66–78.
<https://doi.org/10.15593/2224-9400/2023.3.05>
- Ganiev I.N., Zokirov F.Sh., Amirov A.J. The influence of lanthanum on the anodic behavior of the aluminum conductor alloy AlTi0.1 in the NaCl electrolyte environment. *Vestnik PNIPU*. 2023;3:66–78. (In Russ.).
<https://doi.org/10.15593/2224-9400/2023.3.05>
27. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
28. Постников Н.С. Коррозионно-стойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 301 с.

Информация об авторах

Изатулло Наврузович Ганиев — д.х.н., академик Национальной академии наук (НАН) Таджикистана, профессор кафедры технологии химических производств Таджикского технического университета им. М.С. Осими.

<https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

E-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Гулноза Мухриевна Рахматуллоева — ст. науч. сотрудник Центра по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана.

<https://orcid.org/0009-0002-2181-0347>

E-mail: Golnoz.86@mail.ru

Фуркатшоҳ Шахриерович Зокиров — к.т.н., доцент кафедры физики Таджикского технического университета им. М.С. Осими.

<https://orcid.org/0009-0000-8174-2214>

E-mail: Zokirov090514@mail.ru

Бахтиер Бадалович Эшов — д.т.н., директор Центра по исследованию инновационных технологий НАН Таджикистана.

<https://orcid.org/0009-0003-0512-9989>

E-mail: ishov1967@mail.ru

Information about the authors

Izatullo N. Ganiev — Dr. Sci. (Chem.), Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Professor of the Department of Chemical Production Technology, Tajik Technical University n.a. M.S. Osimi.

<https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

E-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Gulnoza M. Rakhmatulloeva — Senior Researcher, Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan.

<https://orcid.org/0009-0002-2181-0347>

E-mail: Golnoz.86@mail.ru

Furkatshoh Sh. Zokirov — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Physics, Tajik Technical University n.a. M.S. Osimi.

<https://orcid.org/0009-0000-8174-2214>

E-mail: Zokirov090514@mail.ru

Bakhtier B. Eshov — Dr. Sci. (Eng.), Director of the Center for Research of Innovative Technologies of the National Academy of Sciences of Tajikistan.

<https://orcid.org/0009-0003-0512-9989>

E-mail: Golnoz.86@mail.ru

Вклад авторов

И.Н. Ганиев — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Г.М. Рахматуллоева — осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Ф.Ш. Зокиров — обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Б.Б. Эшов — научное руководство, коррективировка текста, коррективировка выводов.

Contribution of the authors

I.N. Ganiev — formulated the concept, objectives, and goals of the study; wrote the manuscript and contributed to formulating the conclusions.

G.M. Rakhmatulloeva — conducted calculations, wrote the manuscript, and performed sample testing.

F.Sh. Zokirov — supplied resources, organized and supervised experiments, contributed to defining the main concept, objectives, and goals of the study; wrote the manuscript and contributed to the conclusions.

B.B. Eshov — provided scientific oversight, reviewed the manuscript, and contributed to the conclusions.

Статья поступила в редакцию 11.10.2022, доработана 04.08.2023, подписана в печать 08.11.2023

The article was submitted 11.10.2022, revised 04.08.2023, accepted for publication 08.11.2023

УДК 662.7:662.242

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Научная статья

Research article



Перспективы переработки упорного золотосульфидного сырья

В.А. Григорьева, А.Я. Бодуэн

АО «НПО «РИВС»

199155, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Железноводская, 11, лит. А

✉ Виктория Александровна Григорьева (viktoriia.grigoreva98@mail.ru)

Аннотация: Мировая минерально-сырьевая база золота на 30 % представлена упорным по отношению к цианиду сырьем. На фоне глобальной тенденции к снижению добычи богатых и легкообогащаемых руд в переработку вовлекается низкокачественное сырье, в том числе и с высоким содержанием серы и мышьяка. Авторами оценены основные факторы, затрудняющие процесс выщелачивания упорного золота: влияние форм нахождения золота в сырье, наличие эффекта прег-роббинга, влияние на процесс выщелачивания минералов-цианисидов, в частности пирротина. Сульфидные минералы оказывают значительное влияние на кинетику процесса выщелачивания золота, а также на расходы реагентов. Поведение Fe_5S_6 описывается понятием «химическая депрессия». В условиях цианидного выщелачивания пирротин активно вступает в прямое взаимодействие с NaCN/KCN , подвергается реакциям поверхностного окисления растворенным в пульпе кислородом с образованием ферроцианидных комплексов, роданидов, не проявляющих выщелачивающую способность в отношении золота. На сегодняшний день существуют два подхода к способам повышения технологических показателей технологии переработки упорного сырья. Первый метод предполагает включение в технологическую схему операций подготовки к цианированию, нацеленных на раскрытие заключенного в сульфидную матрицу золота (гидрометаллургические и пирометаллургические технологии окисления, механоактивация). Альтернативным подходом является использование в качестве выщелачивателя иных реагентов (наиболее известные из них — тиомочевина, тиосульфаты натрия и аммония, галоиды). В статье рассматриваются способы модификации технологического процесса извлечения золота при значительных содержаниях пирротина в составе руд или продуктов обогащения.

Ключевые слова: золото, упорные руды, цианирование, прег-роббинг, пирротин, пирит, арсенопирит, выщелачивание.

Для цитирования: Григорьева В.А., Бодуэн А.Я. Перспективы переработки упорного золотосульфидного сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):22–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Prospects for refractory gold-sulfide ore processing

V.A. Grigoreva, A.Ya. Boduen

JSC NPO “RIVS”

11 lit. A Zheleznovodskaya Str., Saint Petersburg 199155, Russia

✉ Viktoriya A. Grigoreva (viktoriia.grigoreva98@mail.ru)

Abstract: Cyanide-refractory ores constitute 30 % of the world's gold mineral resource base. With the global decrease in the availability of high-grade and free-milling ores, low-quality ores, including those rich in sulfur and arsenic, are increasingly being processed. The authors have conducted an assessment of the primary factors complicating the leaching process of refractory gold. These factors include the influence of gold distribution within the ore, the presence of preg-robbing effects, and the impact of cyanicidal minerals, notably pyrrhotite, on the leaching process. Sulfide minerals significantly affect the kinetics of gold leaching and associated reagent costs. The behavior of Fe_5S_6 is elucidated through the concept of “chemical depression”. Under cyanide leaching conditions, pyrrhotite actively and directly reacts with NaCN/KCN , undergoing surface oxidation by dissolved oxygen in the pulp. This leads to the formation of ferrocyanide complexes and rhodanides, which are unable to leach gold. Presently, there are two approaches to enhance the process parameters of refractory ore processing technology. The first approach involves the inclusion of preparation operations for cyanidation, aimed at liberating

gold from the sulfide matrix (including hydrometallurgical and pyrometallurgical oxidation technologies and mechanical activation). An alternative approach is to use alternative reagents as leaching agents (notably thiourea, sodium and ammonium thiosulfates, and halides). The article explores means of modifying the technological process for gold extraction when ores contain substantial amounts of pyrrhotite or concentrates.

Keywords: gold, refractory ores, cyanidation, preg-robbing, pyrrhotite, pyrite, arsenopyrite, leaching.

For citation: Grigoreva V.A., Boduen A.Ya. Prospects for refractory gold-sulfide ore processing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):22–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-22-34>

Введение

Золотодобыча — международный бизнес, который ведется на всех материках, за исключением Антарктиды, и относится к приоритетным отраслям промышленности. Ежегодное наращивание темпов добычи и потребления золота неминуемо приводит к сокращению кондиционных запасов, экономически пригодных для вовлечения в переработку известными способами [1]. Согласно данным государственного доклада «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году» [2] лидирующую позицию по производству золота занимает Китай, доля которого в мировом производстве составляет 12 %. Россия входит в тройку стран-производителей, ее доля в общемировом производстве составляет 10 % [2]. В 2020 г. выпуск аффинированного металла по сравнению с данным показателем предыдущего года снизился до 340,2 т; что составило менее 1 % (рис. 1).

За последние 25 лет большая часть разработок в области цианирования золота произошла в ответ

на снижение качества месторождений, переход от открытой добычи к подземной, усложнение обработки и озабоченность экологическими ограничениями. Согласно данным рис. 2 можно утверждать, что основные тенденции в инновациях золотодобычи относятся к трем химическим агентам: тиосульфату, цианиду и галоидам/HCl [3]. Оценивая технологии извлечения золота, внедряемые на современных промышленных предприятиях, наиболее популярным остается использование цианида.

Значительная часть запасов (около 30 % от общемировых) проявляет упорность по отношению к NaCN, и процесс характеризуется крайне низкими показателями. Существуют два основных подхода к решению данной проблемы [4]:

- с сохранением цианистой технологии;
- с применением альтернативных реагентов-выщелачивателей, по отношению к которым материал проявляет меньшую упорность.

Классическим подходом до недавнего времени являлось окисление сульфидной составляющей руд или концентратов обжигом. Однако данная технология снижает свою актуальность ввиду высоких затрат на газо- и пылеочистку образующихся мышьяк- и серосодержащих газов [20]. Современными способами предварительной подготовки сырья к цианированию являются гидрометаллургические процессы: автоклавное окислительное выщелачивание [5–7], биовыщелачивание [8–10], окисление в атмосферных условиях предварительно тонкоизмельченного материала (процесс Albion, кислородно-известковое молоко) [11; 12].

С открытием новых месторождений происходит изменение минерального состава сырья, и все чаще специалисты сталкиваются с проблемами, вызванными значительным содержанием пирротина в рудах. Вовлечение в переработку низкосортных золотосодержащих ресурсов является неотъемлемой частью развития золотодобывающей промышленности и сохранения производства металла на достигнутом уровне.

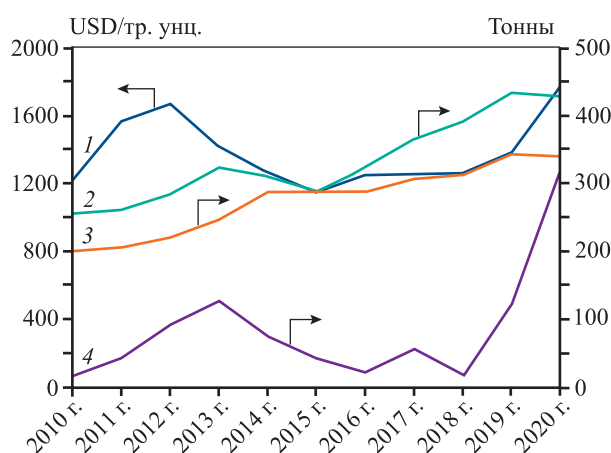


Рис. 1. Динамика показателей цены (1), объемов добычи (2), производства из минерального сырья и скрапа (3) и экспорта золота (4) РФ

Fig. 1. Dynamics of the price (1), mining volumes (2), production from minerals and scrap (3), and gold exports (4) of the Russian Federation

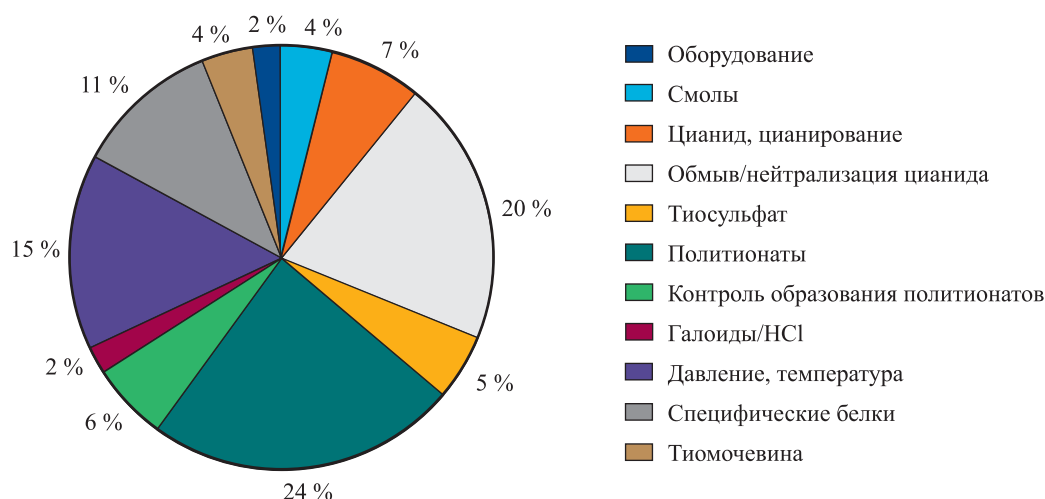


Рис. 2. Доля патентов США по теме выщелачивания золота, разделенных по заявленным подходам к выщелачиванию или реагентам [3]

Fig. 2. Percentage of U.S. patents on gold leaching categorized by leaching approaches or reagents [3]

Пирротин является химическим депрессором, цианисидом, и реализация процесса цианирования по обычному режиму не обеспечивает удовлетворительных результатов. Обогащение пирротинсодержащих руд флотацией также затруднительно. В работе [13] отмечается, что в связи с высокой скоростью окисления пирротина в стандартных для данного метода условиях получаемые отвальные продукты богаты по ценному компоненту, что влечет за собой значительные потери при переработке руд.

Низкое извлечение объясняется как присутствием минералов, поглощающих цианидный радикал и растворенный в пульпе кислород, тем самым ингибируя процесс растворения золота, так и наличием сорбционно-активного углеродистого вещества, вызывающего эффект прег-роббинга [14]. Помимо прочего, ряд исследователей [15] рассматривают возможность адсорбции аурионан-ионов поверхностью сульфидных минералов (пиритом, пирротинном, сульфидами меди), кварца и слоистых силикатов. Цианисиды способны хорошо растворяться раствором NaCN и образовывать вторичные пленки на поверхности золотин. Сам пирротин не только расходует цианид, но и, как в случае меди, выделяет в раствор сульфидный анион. Стехиометрический расход цианида на взаимодействие только с 1 % (10 кг/т) пирротина в руде или концентрате составляет 38,9 кг [16].

Снижение качества поступающего в переработку сырья непосредственно приводит к увеличению количества отходов золотоизвлекательных

фабрик, которые, как известно, являются причиной ухудшения состояния окружающей среды, загрязняя воду и почву [17]. Разработка ресурсосберегающих технологий, позволяющих сократить количество выбросов и улучшить рабочие условия персонала при увеличении технико-экономических показателей переработки, — один из ключевых вопросов, стоящих перед специалистами горнодобывающей промышленности [18].

Цель работы заключалась в определении степени изученности вопроса переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов, а также оценке эффективности применения общеизвестных технологий переработки для пирротинового сырья.

Влияние вещественного состава сырья

Значительная часть месторождений золотосодержащих руд представлена сырьем сложного вещественного состава — труднообогатимыми кварцевыми, карбонатными или сульфидными рудами, для которых характерно наличие тонковкрапленного золота в минералах-носителях. Для определения направления технологических исследований в части разработки эффективной технологии переработки проводят анализ вещественного состава в соответствии со схемой, изображенной на рис. 3. Оценки воздействия данных факторов на процесс должны быть приняты во внимание на ранней стадии исследований во избежание негативного влияния на экономику конкретного процесса.



Рис. 3. Блок-схема подготовки золотосодержащего сырья к исследованиям

Fig. 3. Framework for gold-bearing ore preparation for investigation

В.В. Лодейщиков в материалах совещания [21] предложил классификацию упорных золотосодержащих руд, разделив их на 4 группы (рис. 4). Руды, не вызывающие осложнений и перерабатываемые по традиционной цианидной технологии, относятся к группе *A* — легкоцианируемые. К группе *B* отнесены руды с тонковкрапленным золотом в иные минеральные формы, что создает сложности для проникновения раствора и его контакта с частицами золота. Руды, в состав которых входят цианисиды (потребляющие в ходе реакции растворения цианид с образованием неактивных комплексов для выщелачивания целевого компонента — золота), а также минералы, способствующие образованию пленки на поверхности золота, включает группа *B*. И наконец, к группе *Г* относятся руды, в состав которых входят вещества (органического и неорганического происхождения), обладающие выраженной сорбционной активностью.

Особое внимание при изучении вещественного состава уделяется фазовому анализу форм нахождения золота. Его «поведение» при цианировании зависит от ряда факторов, но главным образом от ассоциации золота с рудными и пороодообра-

зующими минералами и наличия органического углерода в составе [21–23]. Металлическое золото присутствует в рудах и концентратах в основном в следующих четырех формах:

- свободное;
- в ассоциации с рудными минералами (в виде сростков);
- тонковкрапленное и субмикроскопическое, как правило, в кварце и сульфидах;
- покрытое поверхностными пленками.

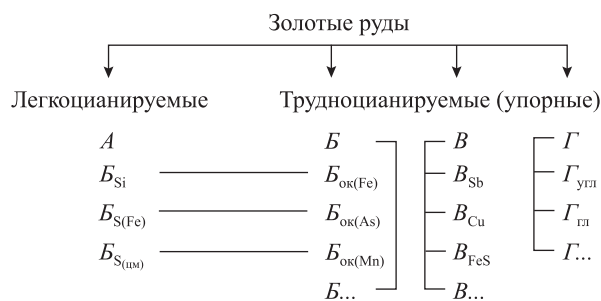


Рис. 4. Классификация золотых руд по степени и характеру их технологической упорности [21]

Fig. 4. Classification of gold ores by the degree and nature of their technological refractoriness [21]

Известно, что арсенопирит и пирит являются наиболее распространенными сульфидными минералами, входящими в состав упорного золотосодержащего сырья [24]. Любое из вышеперечисленных состояний может стать причиной недоизвлечения или повышенных расходов реагентов [25; 26]. Присутствие крупных свободных золотин может увеличить требуемое время выщелачивания золота для его полного растворения. Тонкая вкрапленность золота в сульфиды или кварц препятствует доступу выщелачивающего раствора к металлу, в связи с чем цианид и/или кислород расходуется на реакции с другими минеральными формами [27–29]: арсенопиритом, пирротинном, сульфидами меди, стибнитом, реальгаром и аурипигментом.

Определение ассоциации золота с мышьяксо-держащими минералами в рудах месторождения Kanowna Belle Gold Mine (Западная Австралия) стало причиной для обоснования необходимости окисления мышьяксо-содержащих сульфидных минералов перед операцией цианирования.

Влияние пирротина на цианидное выщелачивание

Быстроокисляющиеся сульфиды железа, а именно пирит, марказит и пирротин, относят к категории активных химических депрессоров 1-го рода. Исследованиям по взаимодействиям пирротина в щелочных растворах цианистых соединений посвящены работы отечественных ученых — В.Я. Мостовича, Г.В. Иллюниевой, И.Н. Масленицкого.

В пирротине содержится избыточное количество серы, структура дефектна. Существует высокая вероятность его разложения с образованием серной кислоты, сульфата / карбоната / основного сульфата железа, а также гидратов в процессе добычи руды. Пирротин имеет один слабоудерживаемый атом серы, который легко взаимодействует с цианидом, образуя тиоцианат и сульфид железа, который быстро окисляется под действием кислорода до сульфата, а он, в свою очередь, вступает во взаимодействие с цианидом с формированием ферроцианида:



Таким образом, пирротин является не только минералом-цианисидом, но и потребляет из пульпы и растворов кислород, необходимый для протекания реакции растворения золота (рис. 5, 6).

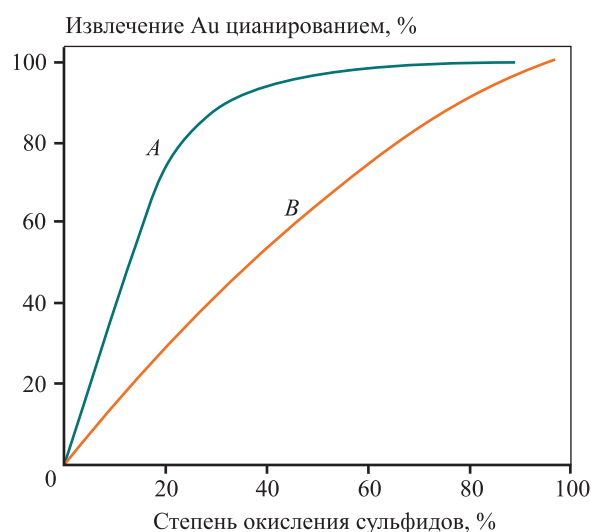


Рис. 5. Влияние степени окисления на извлечение золота, в зависимости от минерального состава сырья [30]

A: 82 % пирит, 15 % арсенопирит, 3 % пирротин, Au преимущественно с арсенопиритом

B: 91 % пирит, 6,5 % арсенопирит, 0,5 % пирротин, 2 % сфалерит, Au ассоциировано с пиритом и арсенопиритом

Fig. 5. Effect of oxidation rate on gold recovery, depending on the ore compositional varieties [30]

A: 82 % pyrite, 15 % arsenic pyrite, 3 % pyrrhotine, Au mostly with arsenic pyrite

B: 91 % pyrite, 6.5 % arsenic pyrite, 0.5 % pyrrhotine, 2 % sphalerite, Au is associated with pyrite and arsenic pyrite

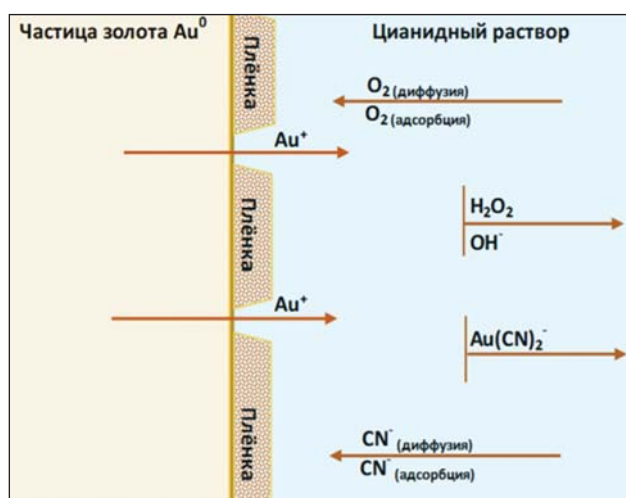


Рис. 6. Процесс растворения частицы золота

Fig. 6. Process of the gold particle dissolution

Существует практика применения предварительной аэрации руды/концентрата в щелочной среде, в процессе которой образуется защитная пленка на поверхности пирротина, которая ингибирует протекание реакции между минералом и цианидным раствором.

Эффект прег-роббинга

Еще одной распространенной причиной упорности при стандартном цианидном процессе является наличие сорбционно-активных и глинистых веществ [31; 32]. Хотя первоначально термин «прег-роббинг» [33; 34] использовался для обозначения углеродсодержащего материала, который конкурирует с активированным углем за адсорбцию комплексов цианида золота. В последние десятилетия данное понятие было расширено за счет включения минералов, глин и других углеродных соединений, которые могут не только поглощать растворимое золото, но и восстанавливать до его элементарной формы. Присутствие органического углерода может указывать на необходимость применения обжига, который позволяет избавиться от сорбционно-активного вещества, поглощающего золото на этапе цианирования.

В зависимости от природы материала, вызывающего данный эффект, отличается и механизм, по которому золото теряется в процессе цианирования (табл. 1).

Выделяют также и хлоридный прег-роббинг, предполагающий сорбцию золота в процессе автоклавного окисления в виде хлоридного комплекса с золотом $[\text{AuCl}_4]^-$ [35; 36].

Существующие способы переработки упорного золотосульфидного сырья

Универсальная технология, позволяющая рентабельно перерабатывать данный тип сырья, на сегодняшний день отсутствует [37]. Зачастую для каждого конкретного месторождения необходима разработка уникальной технологической схемы, что обусловлено различиями общего химического, вещественного и фазового составов руд: соотношения цианируемых и нецианируемых форм золота, содержания минералов-цианисидов и химических депрессоров [38]. С учетом указанных особенностей рациональные варианты технологий обогащения и металлургической переработки для различных месторождений могут существенно различаться.

На сегодняшний день известны два подхода для решения проблемы переработки упорного золотосодержащего сырья. Первый способ предполагает сохранение цианидного процесса при дополнении технологической схемы операциями кондиционирования руд/концентратов. Наиболее распространенные и нашедшие промышленное применение способы подготовки сырья отражены на рис. 7.

Иной подход предполагает проведение выщелачивания золота в нецианидных средах, в которых материал проявляет меньшую упорность, или же в специальном режиме [40–42].

Особое внимание уделяется кондиционированию и переработке упорных сульфидных и углеродистых руд [43], гравито- или флотоконцентратов. Как правило, значительное снижение потерь золота с хвостами достигается применением тонкого и сверхтонкого измельчения упорных руд [44]. Ме-

Таблица 1. Описание механизма прег-роббинга в зависимости от материала, вызывающего данный эффект
 Table 1. Mechanisms of preg-robbing depending on the material responsible for the effect

Материалы	Механизм
Углерод	Поверхностная адсорбция из раствора комплекса с золотом
Тяжелые углеводороды	Незначительное снижение эффекта прег-роббинга за счет покрытия углерода
Органические кислоты (гуминовые вещества)	Образование комплексов с золотом; низкая степень поверхностной адсорбции
Кероген	Физическая инкапсуляция золота (по-настоящему не является эффектом прег-роббинга)
Железосодержащие минералы (пирит, халькопирит), силикаты	Восстановление до элементарного состояния золота и адсорбция на поверхности
Глины	Адсорбция из богатых растворов

**Рис. 7.** Классификация способов кондиционирования [39]**Fig. 7.** Classification of conditioning methods [39]

ханическое воздействие способствует изменениям в структуре минералов на молекулярном уровне, поэтому данный способ относят к механохимическим. Однако тонкое измельчение без последующей окислительной обработки рационально применять лишь для несulfидных материалов. Подготовка к цианированию сырья арсенопирит-пиритного состава механохимическим способом низкоэффективна вследствие неполного раскрытия тонкодиспергированных частиц золота и повышения химической активности измельченных сульфидов.

Целью окислительного вскрытия сырья является превращение сульфидов в оксиды или сульфаты [45]. Таким образом происходит разрушение сульфидной «матрицы», и выщелачивающий раствор способен проникать к ранее недоступным частицам золота и легко их растворять [46].

В табл. 2 отражены основные способы подготовки сульфидных концентратов к цианированию, а также некоторые особенности проведения данной операции. Зачастую эти технологии отличаются низкой эффективностью с точки зрения экономики, что связано с высокими расходами реагентов и/или электроэнергии, длительностью процесса и т.д. Большое число исследований за последние годы направлены на разработку альтернативных технологий для извлечения золота из упорных сульфидных продуктов, основанных на применении ультратонкого измельчения материала [47; 48]. Так, в работе [46] описан процесс оптимизации цианидного выщелачивания пирротинового концентрата: определены три ключевые зависимости показателя выщелачивания золота:

- от предварительного доизмельчения до крупности $P_{80} = 10$ мкм;

- от количества подводимого кислорода в систему;
- от добавляемого нитрата свинца.

Основными технологическими факторами, влияющими на выбор золотодобытчиками гидрометаллургических технологий предварительной подготовки сырья к операции выщелачивания золота, являются [37]:

- снижение качества вовлекаемого в переработку сырья (увеличение содержаний вредных компонентов, а именно мышьяка и серы);
- применение пирропроцессов как способов подготовки сырья влечет за собой потребность в установке дорогостоящих систем газоочистки и необходимость утилизации образующихся в ходе обжига/пиролиза дымовых газов и их тепла;
- низкие технико-экономические показатели процесса переработки упорного сырья по прямой цианидной технологии.

Пирротин, часто встречающийся во многих золотых рудах совместно с пиритом и/или арсенопиритом, вызывает ряд проблем при переработке упорного сырья, поскольку он является сульфидом железа, наиболее потребляющим цианид и кислород, и в отличие от пирита имеет тенденцию вести себя как реакционноспособный анод [49].

Проведение окислительного вскрытия включающих золото минералов в щелочных условиях является довольно логичным в силу отсутствия необходимости защелачивания после проведения процессов окисления в кислой среде перед операцией цианирования, осуществляемой при значении водородного показателя свыше 10,5. Щелочной процесс применим для вскрытия таких минералов, как пирит, арсенопирит, селениды или теллуриды.

В рамках изучения исследователями процесса окисления на основании технологии Albion (ультратонкое измельчение материала с последующим окислением) были рассмотрены взаимодействия, характерные для сульфидных минералов, а именно для пирита и арсенопирита [51; 52] (механизм окисления пирротина в данных условиях не рассматривался). На основании ранее проводимых экспериментальных работ выявлено, что окисление арсенопирита протекает интенсивнее при значении $pH \approx 7$. Данные исследования отличаются от запатентованных технологий окисления золотосодержащего материала в щелочной среде с предварительным ультратонким помолом [50;

53]. Механизм окисления пирротина мало изучен и требует проведения ряда экспериментальных исследований для описания физико-химической модели процесса.

В работе авторов [54] отражено, что доизмельчение упорного золотосодержащего материала с включениями пирротина с использованием керамической среды способствует более эффективному извлечению золота (в 3 раза выше, чем при помощи стальной мелющей среды). Причина в том, что гальванические взаимодействия между ковальной стальной средой и пирротином могут приводить к образованию гидроксида железа, который, в свою очередь, реагируя со свободным

Таблица 2. Способы обработки упорного золотосодержащего сырья [49]

Table 2. Methods for treating refractory gold-bearing ores [49]

Процессы		Базовые принципы	Примечания
Пирометаллургические	Стандартный обжиг [55]	S, As и C в рудах окисляются и улетучиваются, а минеральная структура, включающая золото, разрушается	Этот процесс надежен, но требует больших инвестиций и довольно сложной системы очистки для удаления отходящих газов
	Обжиг под действием микроволнового излучения [56; 57]	Материал, состоящий из полярных молекул, лучше поглощает микроволны и преобразует их в тепло	Высокая скорость удаления примесей; тепловая эффективность; сложное и дорогостоящее оборудование; образование отходящего газа
	Обжиг с добавками [58]	Введение добавок изменяет процесс фазового превращения или реакции с образованием новых фаз во время обжига	Пустоты кальцита и обнажение золота увеличиваются, сера и мышьяк фиксируются в кальцине
Гидрометаллургические	Кислотное выщелачивание [59]	Включения в минералах разрушаются кислотой (например, серной, соляной)	Обычно за этим следует обработка обжигом; операция проста, но плохо адаптируема к сырью
	Щелочное выщелачивание [60; 61]	Сульфиды или оксиды, которые серьезно влияют на процесс выщелачивания золота и инкапсулируют золото, разрушаются щелочными соединениями (например, гидроксидом или сульфидом натрия)	Процесс отличается высокой эффективностью, не выделяет вредных газов и характеризуется низкими энергозатратами, но плохо адаптируется к оксидным рудам
	Выщелачивание под давлением [62; 63]	Это обычно достигается путем увеличения давления выщелачивания (выщелачивание под давлением) и тонкого измельчения (механическая активация)	Хорошо адаптируется к сырью и способствует повышению эффективности извлечения золота, однако оборудование является сложным и дорогостоящим
	Биологическое выщелачивание [64]	Сульфиды или вредные элементы в минералах растворяются микроорганизмами, чтобы облегчить извлечение ценных элементов	Метод экономичен и производит мало отходов, однако высокая продолжительность процесса приводит к чрезмерным эксплуатационным расходам; плохая адаптивность к сырью.

цианидом, образует ферроцианид, не способный растворить золото (т.е. 75 % свободного цианида было превращено в ферроцианид). Кроме того, гальванические взаимодействия также значительно снижают содержания растворенного кислорода и цианида, а следовательно, выщелачивание золота происходит сложнее. Усовершенствование процесса механической активации может повысить степень извлечения этого металла.

Заключение

Тенденции снижения качества добываемого сырья непрерывно усиливаются, что приводит к необходимости переработки руд с более низким содержанием целевого компонента и сложным химико-минералогическим составом. На сегодняшний день золотодобывающая промышленность вполне успешно работает с упорными рудами, в которых золото диспергировано в пирите и арсенопирите. Для этого используют преимущественно био- и автоклавное окисление с последующим цианидным выщелачиванием. Однако все чаще в золотосодержащих рудах помимо традиционных сульфидных минералов встречается пирротин. Поведение последнего в технологическом процессе значительно отличается от хорошо изученных пирита и арсенопирита. В процессе цианидного выщелачивания он вступает во взаимодействие с NaCN/KCN и растворенным в пульпе кислородом, что приводит к повышенным расходам реагентов, падению скорости растворения золота и снижению эффективности технологии в целом.

На сегодняшний день для уменьшения негативного влияния пирротина на процесс цианирования применяются предварительная известково-воздушная обработка руды или концентрата. Данная операция характеризуется достаточно низкой интенсивностью и, несмотря на то, что ее использование в технологической цепочке позволяет улучшить показатели процесса, она имеет потенциал для усовершенствования.

Проведенный литературный анализ позволяет сделать вывод о том, что физико-химические превращения пирротина при окислении в щелочной среде изучены в недостаточной степени. Расширение знаний в этом вопросе позволит осуществлять более эффективное управление процессом и повысить его эффективность. В связи с этим актуальной научно-практической задачей на будущее является

более детальное изучение механизма окисления пирротина в зависимости от различных технологических параметров.

Список литературы/References

1. Ince Ceren. Reusing gold-mine tailings in cement mortars: Mechanical properties and socio-economic developments for the Lefke-Xeros area of Cyprus. *Journal of Cleaner Production*. 2019;238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117871>
2. Петров Е.И., Тетенькин Д.Д. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. Москва, 2021. URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_2020/ (дата обращения: 28.04.2023).
3. Вайнштейн М.Б., Смолянинов В.В., Абашина Т.Н., Шехватова Г.В. Выщелачивание золота: тенденции и предложения. *Золото и технологии*. 2015;1:100–103. Vainshtein M.B., Smolianinov V.V., Abashina T.N., Shehvatova G.V. Gold leaching: Trends and proposals. *Zoloto i tekhnologii*. 2015;1:100–103. (In Russ.).
4. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: Упорные руды. М.: Руда и металлы, 2013. 452 с.
5. Adams M.D. Advances in gold ore processing. The Netherlands, Elsevier, 2005. Vol. 15. 1076 p.
6. Богинская А.С., Маркелов А.В., Шнеерсон Я.М., Петров Г.В. Применение метода математического моделирования для расчета процесса автоклавного окисления упорного сульфидного золотосодержащего флотоконцентрата. *Фундаментальные исследования*. 2014;3-4:706–710. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2002-36-4-44-47> Boginskaia A.S., Markelov A.V., Shneerson Ja.M., Petrov G.V. Application of the mathematical modeling method for calculating the process of autoclave oxidation of a persistent sulfide gold-containing flotation concentrate. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014;3-4: 706–710. (In Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2002-36-4-44-47>
7. Strauss J.A., Bazhko V., Ventruiti G., Liguio X., Gomez M.. Arsenic behavior during the treatment of refractory gold ores via POX: Characterization of $\text{Fe-AsO}_4\text{-SO}_4$ precipitates. *Hydrometallurgy*. 2021;203(2):11. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.10561>
8. Van Niekerk J.A., Van Buuren C.B., Olivier J.W. Bioprocessing of refractory gold ores: The BIOX, MesoTHERM, and ASTER processes. In: *Biomining Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*. Cham: Springer International Publishing, 2022. P. 67–88.

9. Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates. *Biomining*. 2007;1—33.
10. Cheng K.Y., Acuña C.C.R., Boxall N.J., Li J., Collinson D., Morris C., Plessis C.A., Streltsova N., Kaksonen A.H. Effect of initial cell concentration on bio-oxidation of pyrite before gold cyanidation. *Minerals*. 2021;11:834. <https://doi.org/10.3390/min11080834>
11. Clary R., DiNuzzo P., Hunter T., Varghese S. Making the right selection: a comparative analysis for the treatment of refractory gold concentrates. *The Minerals, Metals & Materials Series*. 2021;1327—1338. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_108
12. Хмельницкая О.Д., Чикина Т.В., Ланчакова О.В., Сидоров И.А. Способ извлечения благородных металлов из упорного сульфидсодержащего сырья: Патент 2598742 (РФ). 2014.
13. Chen Y., Shi Q., Feng Q., Lu Y., Zhang W. The effect of conditioning on the flotation of pyrrhotite in the presence of chlorite. *Minerals*. 2017;7(7):125. <https://doi.org/10.3390/min7070125>
14. Van den Berg R. Inhibition of the pregrobbing phenomenon in gold ores: Theses of Dissertations. Cape Town, Mowbray, Cape Peninsula University of Technology 2000. 135 p. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/148364834.pdf> (accessed: 28.04.2023).
15. Ng W.S., Wang Q., Chen M. A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2022;43(1):1—28. <https://doi.org/69-96.10.1080/08827508.2020.1793142>
16. Переработка упорных руд. URL: <https://zolotodb.ru/article/12832> (дата обращения: 28.04.2023).
17. Сивцева А.В., Степанова К.В. Возможности использования отходов добычи золота для изготовления сварочных материалов. *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2009; 6(2):138—140.
Sivtseva A. V., Stepanova K.V. The possibility of using gold mining waste for the manufacture of welding materials. *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. M.K. Ammosova*. 2009;6(2):138—140. (In Russ.).
18. Litvinenko V., Bowbrick I., Naumov I., Zaitseva Z. Global guidelines and requirements for professional competencies of natural resource extraction engineers: Implications for ESG principles and sustainable development goals. *Journal of Cleaner Production*. 2022;130530. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130530>
19. Дурягина А.М., Таловина И.В., Либервирт Х., Илалова Р.К. Морфометрические параметры сульфидных руд как основа селективной рудоподготовки сырья. *Записки Горного института*. 2022;256:527—538. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.76>
20. Дурягина А.М., Таловина И.В., Либервирт Х., Илалова Р.К. Морфометрические параметры сульфидных руд как основа селективной рудоподготовки сырья. *Записки Горного института*. 2022;256:527—538. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.76>
20. Качор О.Л., Сарапулова Г.И., Богданов А.В. Исследование возможности иммобилизации подвижных форм мышьяка в техногенных субстратах. *Записки Горного института*. 2019;239:596—602. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596>
- Kachor O.L., Sarapulova G.I., Bogdanov A.V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic substrates. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019;239:596—602. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.596>
21. Лодейщиков В.В. Гидрометаллургия золота. М.: Наука, 1980. 194 с.
22. Hui Li, Zhihang Li, Jianping Jin, Yuexin Han, Yanjun Li. Pore evolution in refractory gold ore formed by oxidation roasting and the effect on the cyanide leaching process. *ACS Omega*. 2022;7(4):3618—3625. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06248>
23. Kaksonen A.H., Perrot F., Morris C., Rea S., Benvie B.Э., Austin P., Hackl R. Evaluation of submerged bio-oxidation concept for refractory gold ores. *Hydrometallurgy*. 2014;141:117—125.
24. Ahtiainen R., Liipo J., Lundström M. Simultaneous sulfide oxidation and gold dissolution by cyanide-free leaching from refractory and double refractory gold concentrates. *Minerals Engineering*. 2021;170:1—8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107042>
25. Афанасова А.В., Абурова В.А., Прохорова Е.О., Лушина Е.А. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные пороодообразующие минералы при флотации сульфидных золотосодержащих руд. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022;(6-2):161. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_161
- Afanasova A.V., Aburova V.A., Prohorova E.O., Lushina E. A. Investigation of the effect of depressors on photoactive rock-forming minerals during flotation of sulfide gold-bearing ores. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, 2022; (6-2):161. (In Russ.). https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_161
26. Aleksandrova T., Nikolaeva N., Afanasova A., Romashev A., Aburova V., Prokhorova E. Extraction of low-dimensional structures of noble and rare metals from carbonaceous ores using low-temperature and energy impacts at succeeding stages of raw material transformation. *Minerals*. 2023;13(1):84. <https://doi.org/10.3390/min13010084>

27. Bulaev A., Melamud V., Boduen A. Bioleaching of non-ferrous metals from arsenic-bearing sulfide concentrate. *Diffusion and Defect Data. Pt.B: Solid State Phenomena*. 2020;299:1064–1068.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1064>
28. Булаев А.Г., Бодуэн А.Я., Украинцев И.В. Биоокисление упорного золотосодержащего концентрата месторождения Бестобе. *Обогащение руд*. 2019;6: 9–15. <https://doi.org/10.17580/or.2019.06.02>
Bulaev A.G., Boduen A.Ja., Ukraincev I.V. Biooxidation of persistent gold-containing concentrate of the Bestobe deposit. *Obogashhenie rud*. 2019;6:9–15. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17580/or.2019.06.02>
29. Bulaev A., Boduen A. Carbon sources as a factor determining the resistance of microbial population oxidizing sulfide concentrate biooxidation to thermal stress. *Minerals*. 2021;12:110.
<https://doi.org/10.3390/min12020110>
30. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. 2006. SME. 682 p.
31. Dyson D., Yopps S., Langhans J., Dimov S., Brian Hart. Near-technical limit gold recovery from a double refractory carlin-type ore after pre-treatment by high-temperature pressure oxidation. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2022;39:1563–1570.
<https://doi.org/10.1007/s42461-022-00638-5>
32. Seisembayev R.S., Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovsky S.A., Semenova A.S. Extraction of gold from refractory gold-bearing ores by means of reducing pyrometallurgical selection. *Metallurgist*. 2020;64(7-8):788–795.
<https://doi.org/10.1007/s11015-020-01055-z>
33. Elkina Y., Melamud V. Effect of carbon sources on pyrite-arsenopyrite concentrate biooxidation and growth of microbial population in stirred tank reactors. *Microorganisms*. 2021;9:2350.
<https://doi.org/10.3390/microorganisms9112350>
34. Ahtiainen R., Lundström M., Liipo J. Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching. *Minerals Engineering*. 2018;128:153–159.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.037>
35. Ofori-Sarpong G., Osseo-Asare K. Preg-robbing of gold from cyanide and non-cyanide complexes: Effect of fungi pretreatment of carbonaceous matter. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:27–33.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.12.007>
36. Adams M.D., Burger A.M. Characterization and blinding of carbonaceous preg-robbars in gold ores. *Minerals Engineering*. 1998;11(10):919–927.
[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00079-X)
37. Залесов М.В., Григорьева В.А., Трубилов В.С., Бодуэн А.Я.. Разработка технических решений для повышения эффективности переработки высокомедистой золотосодержащей руды. *Горная промышленность*. 2021;5:51–56.
<https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-5-51-56>
Zalesov M.V., Grigoreva V.A., Trubilov V.S., Boduen A.Ya. Designing of engineering solutions to enhance efficiency of high-copper gold-bearing ore processing. *Gornaya promyshlennost'*. 2021;5:51–56. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-5-51-56>
38. Lee S., Sadri F., Ghahreman A. Enhanced gold recovery from alkaline pressure oxidized refractory gold ore after its mechanical activation followed by thiosulfate leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022;8:186–196.
<https://doi.org/10.1007/s40831-021-00476-7>
39. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Т. 1. М.: Руда и металлы, 2005. 432 с.
40. Xie Feng, Chen J., Jian W., We W. Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (Eng. Ed.). 2021;31(11):3506–3529.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65745-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65745-X)
41. Wang J., Xie F., Wang W., Bai Y., Fu Y., Dreisinger D. Eco-friendly leaching of gold from a carbonaceous gold concentrate in copper-citrate-thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*. 2019;105204.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105204>
42. Liu X., Jiang T., Xu B., Zhang Y., Li Q., Yang Y., He Y. Thiosulphate leaching of gold in the Cu–NH₃–S₂O₃–H₂O system: An updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams. *Minerals Engineering*. 2021;151:106336.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106336>
43. Qiang Y., Mei L., Zhong Y., Jin Y. The oxidation pretreatment of a sulfidic refractory gold ore with pyrolusite. *Advanced Materials Research*. 2012;454: 285–291. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.2891>
44. Lichter J.K.R., Davey G. Selection and sizing of ultrafine and stirred grinding mills. *Mineral Processing Plant Design, Practice and Control*. 2002. 1807 p.
45. Ljubetic K., Liu W. limitations of gold leaching in ferric chloride media. Pt. I: Batch reactor studies. *Minerals Engineering*. 2022;178: 107397.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107397>
46. Deschênes G. Advances in the cyanidation of gold. In: *Gold Ore Processing*. 2016. P. 429–445.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63658-4.00026-8>
47. Dosmukhamedov N., Kaplan V., Zholdasbay E., Argyn A., Kuldeyev E., Koishina G., Tazhiev Y. Chlorination treatment for gold extraction from refractory gold-copper arsenic-bearing concentrates. *Sustainability*. 2022;14:11019.
<https://doi.org/10.3390/su141711019>

48. González-Anaya J.A., Nava-Alonso F., Pecina-Treviño E.T. Gold recovery optimization of a refractory concentrate by ultrafine grinding — A laboratory study. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2011; 28(2):94–101. <https://doi.org/10.1007/bf03402394>
49. Qin H., Guo X., Tian Q., Yu D., Zhang L. Recovery of gold from sulfide refractory gold ore: Oxidation roasting pretreatment and gold extraction. *Minerals Engineering*. 2021;164:106822. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106822>
50. Ofori-Sarpong G., Osseo-Asare K. Preg-robbing of gold from cyanide and non-cyanide complexes: Effect of fungi pretreatment of carbonaceous matter. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;119:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.12.007>
51. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. О механизме окисления арсенопирита. *Новые данные о минералах СССР*. 1973;22:172–181.
Jakhontova L.K., Grudev A.P. On the mechanism of arsenopyrite oxidation. *Novye dannye o mineralakh SSSR*. 1973;22:172–181. (In Russ.).
52. Плаксин И.Н. Гидрометаллургия. Избранные труды. М.: Наука. 1972. 278 с.
53. Васильев А.А. Разработка технологии переработки золотосодержащего тонкоизмельченного сырья с использованием атмосферного окисления: Автореферат дис. канд. техн. наук. Иркутск: Иргиредмет, 2011.
54. Rabieh A., Eksteen J.J., Albijanic B. The effect of grinding chemistry on cyanide leaching of gold in the presence of pyrrhotite. *Hydrometallurgy*. 2017;173:115–124. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.013>
55. Hammerschmidt J., Güntner J., Kerstiens B. Roasting of gold ore in the circulating fluidized-bed technology. In: *Gold Ore Processing* (Second Edition). 2016. P. 393–409. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00024-4>
56. Nanthakumar B., Pickles C. A., Kelebek S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore. *Minerals Engineering*. 2017;20 (11):1109–1119. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.003>
57. Amankwah R.K., Pickles C.A. Microwave roasting of a carbonaceous sulphidic gold concentrate. *Minerals Engineering*. 2009;22(13):1095–1101. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.02.012>
58. Liu X., Li Q., Zhang Y., Jiang T., Yang Y., Xu B., He Y. Improving gold recovery from a refractory ore via Na₂SO₄ assisted roasting and alkaline Na₂S leaching. *Hydrometallurgy*. 2019;185:133–141. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.008>
59. Zhang S.H., Zheng Y.J., Cao P., Li C.H., Lai S.Z., Wang X.J. Process mineralogy characteristics of acid leaching residue produced in low-temperature roasting-acid leaching pretreatment process of refractory gold concentrates. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2018; 25:1132–1139. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1664-x>
60. Ubaldini S., Veglio F., Fornari P., Abbruzzese C. Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite. *Hydrometallurgy*. 2000; 57 (3): 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00107](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00107)
61. Celep O., Alp İ., Paktunç D., Thibault Y. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores. *Hydrometallurgy*. 2011;108(1-2):109–114. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.005>
62. Celep O., Yazici E.Y. Ultra fine grinding of silver plant tailings of refractory ore using vertical stirred media mill. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*. 2013;23(11):3412–3420. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62882-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62882-4)
63. Guzman I., Thorpe S.J., Papangelakis V.G. Redox potential measurement during pressure oxidation (POX) of a refractory gold ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2018;57(4):382–389. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1386363>
64. Konadu K.T., Mendoza D.M., Huddy R.J., Harrison S.T., Kaneta T., Sasaki K. Biological pretreatment of carbonaceous matter in double refractory gold ores: A review and some future considerations. *Hydrometallurgy*. 2020;196:105434. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105434>

Информация об авторах

Виктория Александровна Григорьева — инженер-технолог 1-й категории департамента гидрометаллургии АО «НПО «РИВС».

<https://orcid.org/0000-0002-3039-1925>

E-mail: viktoriiia.grigoreva98@mail.ru

Анна Ярославовна Бодуэн — к.т.н., директор департамента гидрометаллургии АО «НПО «РИВС».

<https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Information about the authors

Viktoriya A. Grigoreva — Engineer-Technologist of the Hydro-metallurgy Department, JSC NPO “RIVS”.

<https://orcid.org/0000-0002-3039-1925>

E-mail: viktoriiia.grigoreva98@mail.ru

Anna Ya. Boduen — Cand. Sci. (Eng.), Director of the Hydro-metallurgy Department, JSC NPO “RIVS”.

<https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

E-mail: bodyen-anna@mail.ru

Вклад авторов

В.А. Григорьева — работа с литературой, анализ, аккумуляция и систематизация данных, подготовка графического материала, написание текста рукописи, оформление рукописи.

А.Я. Бодуэн — создание и обоснование концепции работы (формулирование идеи), аннотирование данных, формулировка заключения, редактирование текста рукописи.

Contribution of the authors

V.A. Grigoreva — work with literature, analysis, accumulation and systematization of data, preparation of graphic material, writing the manuscript, manuscript design.

A.Ya. Boduen — creation and validation of the concept of the work (formulation of the idea), annotation of data, formulation of the conclusion, revision of the manuscript text.

Статья поступила в редакцию 18.05.2023, доработана 24.09.2023, подписана в печать 25.09.2023

The article was submitted 18.05.2023, revised 24.09.2023, accepted for publication 25.09.2023

УДК 539.261, 620.187, 691.75

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Научная статья

Research article



Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg

В.Д. Ситдигов^{1,2}, Э.Д. Хафизова^{2,3}, М.В. Поленок^{2,3}

¹ ООО «РН-БашНИПИнефть»

450006, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1

² Институт физики молекул и кристаллов

Уфимского научного центра Российской академии наук

450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, 151

³ Уфимский университет науки и технологий

450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

✉ Виль Даянович Ситдигов (svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru)

Аннотация: Путем оптимизации параметров процессинга (давление, температура, степень деформации) найден режим интенсивной пластической деформации кручения (ИПДК), позволяющий сформировать в биоразлагаемом сплаве Zn–1%Li–2%Mg необычную микроструктуру, проявляющую уникальные физико-механические свойства. Так, после 10 оборотов ИПДК (степень накопленной деформации $\gamma = 571$), реализованной при температуре 150 °С и приложенном давлении 6 ГПа, сплав Zn–1%Li–2%Mg при испытаниях на растяжение продемонстрировал высокие показатели предела текучести (~385 МПа), предела прочности (~490 МПа) и пластичности (44 %). Для объяснения причин уникальных механических характеристик данного материала проанализирована его микроструктура методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что в сплаве в результате ИПДК формируется особая микроструктура, состоящая из чередующихся полос α -фазы Zn, смеси фаз Zn и $\sim\text{LiZn}_3$, а также α -фазы Zn, содержащей частицы $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. Установлено, что при обработке ИПДК также реализуется процесс динамического старения, в результате которого в фазе $\sim\text{LiZn}_3$ выпадают частицы Zn, а в фазе Zn – $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ и $\beta\text{-LiZn}_4$. При этом показано, что эти частицы по форме близки к сфере. Методом РФА также установлено, что при обработке ИПДК основной становится фаза Zn, в которой, по данным микроскопии, формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Анализ механизмов упрочнения, основанный на полученных новых сведениях о микроструктуре, показал, что основными причинами повышения прочности и пластичности УМЗ-сплава Zn–1%Li–2%Mg являются воздействия дисперсионного, зернограницного и гетеродеформационного типов упрочнения, включая дислокационный тип.

Ключевые слова: цинковый сплав, интенсивная пластическая деформация, прочность, пластичность, микроструктура, фазовый состав, рентгеноструктурный анализ, механизмы упрочнения.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00667,

<https://rscf.ru/project/23-29-00667>

Для цитирования: Ситдигов В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):35–43.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Effect of severe plastic deformation on the structure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy

V.D. Sitdikov^{1,2}, E.D. Khafizova^{2,3}, M.V. Polenok^{2,3}

¹ LLC RN-BashNIPIneft

86/1 Lenina Str., Ufa 450006, Russia

² Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences

151 Oktyabrya Prosp., Ufa 450075, Russia

³ Ufa University of Science and Technologies

32 Zaki Validi Str., Ufa 450076, Russia

✉ Vil' D. Sitdikov (svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru)

Abstract: Through the optimization of processing parameters, including pressure, temperature, and deformation degree, a high pressure torsion (HPT) regime was identified. This regime allows for the creation of a unique microstructure in the biodegradable Zn–1%Li–2%Mg alloy, which exhibits exceptional physical and mechanical properties. Following 10 revolutions of HPT treatment (resulting in an accumulated deformation degree, $\gamma = 571$) at the temperature of 150 °C and an applied pressure of 6 GPa, the Zn–1%Li–2%Mg alloy displayed notable mechanical characteristics, including a high yield strength (~385 MPa), ultimate tensile strength (~490 MPa), and ductility (44 %) during tensile tests. To elucidate the underlying reasons for these remarkable mechanical properties, an examination of the alloy's microstructure was conducted employing electron microscopy and X-ray phase analysis (XPA). The study revealed the formation of a distinct microstructure characterized by alternating bands of the α -phase Zn, a mixture of Zn and $\sim$ LiZn₃ phases, as well as the α -phase Zn containing Mg₂Zn₁₁ particles, as a consequence of HPT treatment. Additionally, it was observed that HPT treatment induced a dynamic strain aging process, leading to the precipitation of Zn particles in the LiZn₃ phase and the precipitation of Mg₂Zn₁₁ and β -LiZn₄ particles in the Zn phase. These precipitated particles exhibited a nearly spherical shape. The application of the XPA method helped to confirm that the Zn phase becomes the predominant phase during HPT treatment, and microscopy data showed the formation of an ultra-fine grained (UFG) structure within this phase. A comprehensive analysis of the hardening mechanisms, based on the newly acquired microstructural insights, revealed that enhanced strength and ductility of the Zn–1%Li–2%Mg UFG alloy can be attributed primarily to the effects of dispersion, grain boundary, and hetero-deformation-induced hardening, including dislocation strengthening.

Keywords: zinc alloy, severe plastic deformation, strength, ductility, microstructure, phase composition, X-ray diffraction analysis, hardening mechanisms.

Acknowledgments: The research was conducted with the support of the Russian Science Foundation Grant No. 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>

For citation: Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V. Effect of severe plastic deformation on the structure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):35–43. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Введение

В последние годы все большее внимание специалистов уделяется исследованиям, которые направлены на разработку и оптимизацию физико-механических свойств новых биоразлагаемых сплавов на основе цинка для применения в медицине [1–5]. Такие материалы полностью растворяются в организме, что исключает повторное хирургическое вмешательство для удаления устаревшего имплантата [6; 7].

Как известно [8], цинк характеризуется относительно низким значением предела прочности $\sigma_B \sim 34$ МПа и малой пластичностью $\delta \sim 1,2$ %. В этой связи его необходимо значительно упрочнить, чтобы материал соответствовал требуемым критериям клинических испытаний для био-

разлагаемых стентов, у которых предел прочности должен превышать 300 МПа, а пластичность должна быть не менее 15 % [6]. Как правило, для улучшения физико-механических свойств цинка обычно используют методы легирования различными примесными элементами (Li, Mg, Mn, Ca, Cu), подвергают термической обработке и применяют различные схемы пластической деформации [9–11].

В частности, в работе [10] продемонстрировано, что легированием цинка атомами Li до 0,8 мас.% можно значительно повысить предел прочности (до 213 МПа). При этом авторы показали, что, совмещая процессы легирования и экструзии, можно добиться увеличения предела прочности того же

сплава ($\text{Zn}—0,8\text{мас.}\%\text{Li}^1$) до ~500 МПа, а это соответствует уровню прочности нержавеющей стали. Кроме того, в данной работе также установлено, что дополнительное легирование $\text{Zn}—\text{Li}$ -сплава атомами Mg и применение для полученного сплава 4 циклов горячей экструзии позволяют увеличить предел прочности до 647 МПа [10], что является рекордным для цинковых сплавов в настоящее время.

С другой стороны, в работе [12] выявлено, что повышение степени легирования цинка литием до 6 ат. % и реализация другой схемы деформации (теплая прокатка) также позволяют получить образцы с повышенным пределом прочности (560 МПа). Однако во всех этих исследованиях [10; 12] пластичность цинковых сплавов была крайне низка (не более 5 %), и данный факт существенно ограничивает область их применения.

Несмотря на высокие показатели прочностных свойств цинковых сплавов, полученных традиционными методами, до сих пор ведется активный поиск новых схем и режимов термомеханической обработки, например с привлечением методов интенсивной пластической деформации, таких как равноканальное угловое прессование (РКУП) и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) [13; 14]. В первую очередь данные схемы деформаций направлены на улучшение пластичности этих сплавов наряду с формированием в них высокопрочных состояний путем измельчения зеренной структуры до нанометрического уровня. Например, в работе [15] показано, что применение обработки ИПДК даже к чистому Zn приводит к повышению предела прочности до 140 МПа и достижению в нем 40 %-ной пластичности. В то же время авторами [14] установлено, что используя РКУП (12 проходов) легированного цинкового сплава $\text{Zn}—0,6\text{Mg}—0,1\text{Ca}$, можно увеличить его предел прочности до 300 МПа, а пластичность до 20 %.

В работе [13] в результате реализации 4 циклов РКУП сплава $\text{Zn}—1\text{Cu}—0,5\text{Mg}$ авторам удалось сформировать высокопрочное состояние, характеризующееся пределом прочности 318 МПа и пластичностью 34 %. Они также показали, что увеличение в сплаве степени легирования Cu до 3 % и применение тех же режимов обработки приводят к росту значений $\sigma_{\text{в}}$ до 358 МПа, а δ до 51 %.

Проведенный краткий обзор показал, что в цинковых сплавах можно не только сформировать высокопрочные состояния, но и существенно увеличить пластичность, варьируя степень легирования сплава примесными элементами и оптимизируя режимы и схемы ИПД. В этой связи данная статья посвящена поиску режимов (давление, температура, степень деформации) метода интенсивной пластической деформации кручением для формирования в сплаве $\text{Zn}—1\text{Li}—2\text{Mg}$ уникальной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, обеспечивающей материалу высокую прочность и необычно повышенную пластичность.

Методика исследований

Для проведения исследований отливали слитки биорезорбируемого цинкового сплава $\text{Zn}—1\text{Li}—2\text{Mg}$ из высокочистых металлов. Для получения оптимальных механических свойств их подвергали ИПДК при давлении 6 ГПа со скоростью вращения верхнего бойка 1 об/мин и в результате получали дискообразные образцы радиусом 10 мм и толщиной 1,1 мм. При этом варьировали степень деформации путем изменения числа оборотов ИПДК от 0,5 до 10 и температуры от 27 до 150 °С. Величину степени накопленной деформации рассчитывали с помощью формулы [16]

$$\gamma = 2\pi Nr/h,$$

где h и r — толщина и радиус образца соответственно, мм; N — число оборотов.

Для определения механических свойств сплава проводили испытания малых плоских образцов (длина рабочей части 4 мм, толщина 1,0 мм, ширина 1,0 мм) на растяжение с использованием специализированной испытательной машины Instron 8801 (Великобритания). Для оценки пластичности сплава определяли относительное удлинение образца при растяжении с использованием формулы

$$\delta = \Delta l \cdot 100 \% / l,$$

где l — длина рабочей части образца, мм; Δl — ее приращение после разрушения образца, мм.

Шаг приращения при растяжении сплава задавали равным 10^{-4} мм, скорость деформации составляла $4 \cdot 10^{-4}$ мм/с. Для каждого структурного состояния сплава механические испытания образцов проводили не менее 3 раз.

Анализ микроструктуры сплава осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки Q250 («Thermo Fisher Scientific»,

¹ Здесь и далее содержание компонентов сплавов указано в мас. %.

США) при ускоряющем напряжении электронов 25 кВ. Диаметр пучка электронов варьировали от 1 до 5 мкм, фокусное расстояние изменяли в пределах 8–10 мм, давление в камере при съемках поддерживали не превышающим 10^{-3} Па.

Для оценки параметров тонкой структуры сплава анализировали дифрактограммы, снятые на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия), в котором реализовали схему Брэгга—Брентано. Съемку дифрактограмм проводили в непрерывном режиме со скоростью 1 °/мин при углах $2\theta = 15^\circ\div 155^\circ$ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, сгенерированного на широкофокусной рентгеновской трубке при $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА.

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в программе EVAplus (www.bruker.com) со ссылкой на базу дифрактометрических данных PDF-2, а количественный — по оценке соотношения выявленных фаз в программе TOPAS v. 4.2 (www.bruker.com) методом Ритвельда [17].

Результаты и их обсуждение

Результаты механических испытаний на растяжение показали, что исходный сплав $\text{Zn}-1\text{Li}-2\text{Mg}$ характеризуется пределом текучести $\sigma_T \sim 150$ МПа, пределом прочности $\sigma_B \sim 155$ МПа и пластичностью $\delta \leq 0,5\%$ (см. таблицу). В то же время применение к сплаву обработки ИПДК (комнатная температура (27°C), 10 об., $\gamma = 571$) позволило увеличить значения σ_T до 330 МПа, а σ_B до 409 МПа. При этом пластичность достигла 47 %.

При дальнейшем варьировании температуры и степени ИПДК подобрали режим (150°C , 10 об., $\gamma = 571$), при котором сплав продемонстрировал уникальные механические свойства: $\sigma_T \sim 385$ МПа, $\sigma_B \sim 490$ МПа и $\delta = 44\%$. Отметим, что на начальных этапах ИПДК (до 0,5–1,0 об., $\gamma = 28,5\div 57,1$) у образцов также наблюдалось увели-

чение прочности до 500 МПа, однако их пластичность не превышала 7 %.

Для объяснения причин одновременного повышения прочности и пластичности исследуемого сплава был проведен анализ микроструктуры методами РЭМ и РФА.

Микроструктура сплава в исходном (литом) состоянии характеризуется светлыми и темными участками (рис. 1, а, б). С учетом фазовой диаграммы системы $\text{Zn}-\text{Li}$ [18] и особенностей проведения РЭМ и РФА можно утверждать, что светлые области (овальной формы и слоистой структуры) относятся к смеси фаз Zn и $\beta\text{-LiZn}_4$ эвтектики, а темные участки можно идентифицировать как первичную фазу $\beta\text{-LiZn}_4$. На границе раздела этих фаз местами наблюдались яркие участки (вставка на рис. 1, б), относящиеся, по данным элементного картирования, к фазе MgZn_2 . Кроме того, для детального анализа распределения примесных атомов было проведено линейное картирование на участке вдоль желтой линии (рис. 1, в). Полученные результаты, т.е. массовое распределение атомов Mg и Zn вдоль выбранной линии, показаны на рис. 1, г. Из графика видно, что при пересечении темных областей слегка возрастает содержание атомов Mg на этих участках. Согласно фазовой диаграмме $\text{Zn}-\text{Mg}$ при 2 мас.% Mg в Zn при комнатной температуре смесь состоит из фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [19]. Однако, по данным РФА, представленным ниже, фаза $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ в исходном состоянии сплава не обнаружена. Данный факт, скорее всего, свидетельствует о том, что атомы Mg присутствуют не только в фазе MgZn_2 , но и еще в первичной фазе $\beta\text{-LiZn}_4$ в виде примесей.

После обработки ИПДК как при комнатной температуре, так и при 150°C (рис. 2, а, б) существенно изменяется микроструктура анализируемого сплава: формируется полосовая структура, которая, по данным РФА и литературных источников, образована фазами Zn , а также смесями $\alpha\text{-Zn} + \sim\text{LiZn}_3$ и $\alpha\text{-Zn} + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [13, 20]. Увеличенные изображения обнаруженных фаз в состояниях после ИПДК показаны на рис. 2, в, г. Видно, что после ИПДК при $t = 150^\circ\text{C}$ в ярких полосах, относящихся к фазе $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, выпадают частицы фазы $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (темные области) сферической формы (правая верхняя вставка на рис. 2, г), что согласуется с данными, полученными в работах [7; 13]. После ИПДК, реализованной при комнатной температуре, в структуре присутствуют остатки пластинчатой эвтектики, состоящие из чередующихся светлых пластин Zn и темных — $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$.

Механические свойства сплава $\text{Zn}-1\text{Li}-2\text{Mg}$ в исходном состоянии и после обработки

Mechanical properties of the $\text{Zn}-\text{Li}-2\text{Mg}$ alloy in the initial state and after HPT treatment

Состояние	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	149	155	0,4
ИПДК 10 об., $\gamma = 571$, $t = 27^\circ\text{C}$	330	409	47
ИПДК 10 об., $\gamma = 571$, $t = 150^\circ\text{C}$	385	490	44

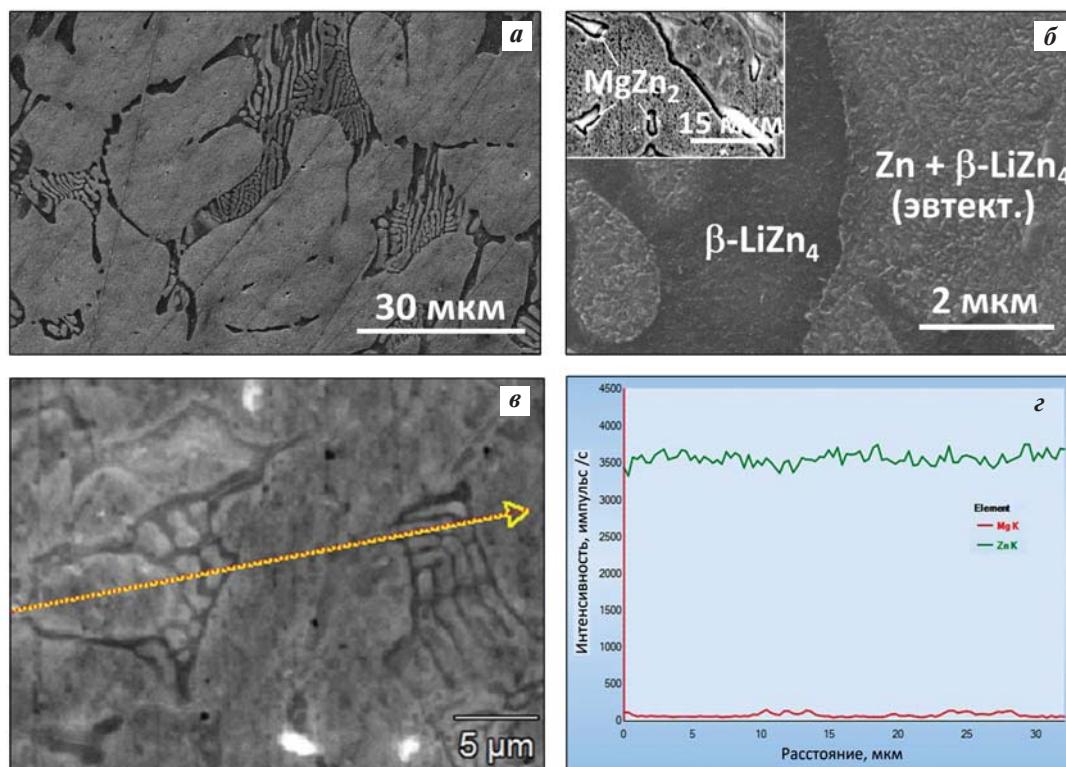


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры Zn–1Li–2Mg исходного сплава

a – увеличение 4000×, *б* – 50000×, *в* – участок проведения линейного картирования, *г* – распределение атомов Mg и Zn вдоль выделенной на рис. *в* линии

Fig. 1. SEM images of the Zn–1Li–2Mg initial alloy microstructure

a – magnification 4000×, *б* – 50000×, *в* – linear mapping region, *г* – distribution of Mg and Zn atoms along the line highlighted in Fig. *в*

(вставка на рис. 2, *в*), средняя толщина которых составляет 360 и 140 нм соответственно (рис. 2, *в*). В то же время диаметр сферических частиц $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ в фазе Zn составил ~300 нм.

Согласно литературным данным [21; 22] при теплой прокатке Zn–Li-сплава в фазе Zn выпадают нитевидные частицы $\beta\text{-LiZn}_4$, образующие некую пространственную сетку, а в фазе $\beta\text{-LiZn}_4$ выделяются частицы Zn игольчатой морфологии. Данные нашего исследования показали, что в случае ИПДК сплава в фазе Zn выпадают частицы $\beta\text{-LiZn}_4$ сферической формы (вставки на рис. 2, *а, б*).

Кроме того, в фазе $\beta\text{-LiZn}_4$ помимо крупных частиц Zn, имеющих цилиндрическую форму, выпадают еще и мелкие сферические частицы Zn, (нижняя вставка на рис. 2, *в*), диаметр которых составил ~80 нм. Аналогичные по форме выделения ранее были обнаружены нами в слабелегированном сплаве Zn–0,8Li–0,1Mg, подвергнутом ИПДК [23], а также авторами работ [13; 14; 24]. Детальный анализ показал, что ИПДК при комнатной температуре по сравнению реализованной при

150 °C обеспечивает более эффективное измельчение зеренной структуры фазы цинка (см. рис. 2, *а, б* и вставки). При этом фаза Zn состоит из равноосных зерен наноразмерного уровня. Их усредненный размер после ИПДК при $t = 27$ °C равен 360 нм, а при 150 °C – 610 нм.

На рис. 3 показаны дифрактограммы исследуемого сплава, снятые в исходном (литом) состоянии и после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$) при различных температурах. Качественный РФА показал, что дифрактограммы цинкового сплава характеризуются набором рефлексов, относящихся к фазам Zn, $\sim\text{LiZn}_3$, $\beta\text{-LiZn}_4$, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ и MgZn_2 . Количественный РФА выявил, что в исходном состоянии доля фазы Zn составляет 31,3 %, а содержания фаз $\sim\text{LiZn}_3$, $\beta\text{-LiZn}_4$ и MgZn_2 – 45, 11,8 и 11,9 % соответственно. После ИПДК (10 об., $\gamma = 571$), реализованной при $t = 27$ °C, резко возрастает содержание Zn (до 52,4%), а доля фазы $\sim\text{LiZn}_3$ снижается (21,7 %). Кроме того, количества фаз $\beta\text{-LiZn}_4$ и MgZn_2 уменьшаются до 7,2 и 0,5 % соответственно. Наряду с этим, в отличие от исходного сплава, при данной температуре ИПДК в сплаве формируется

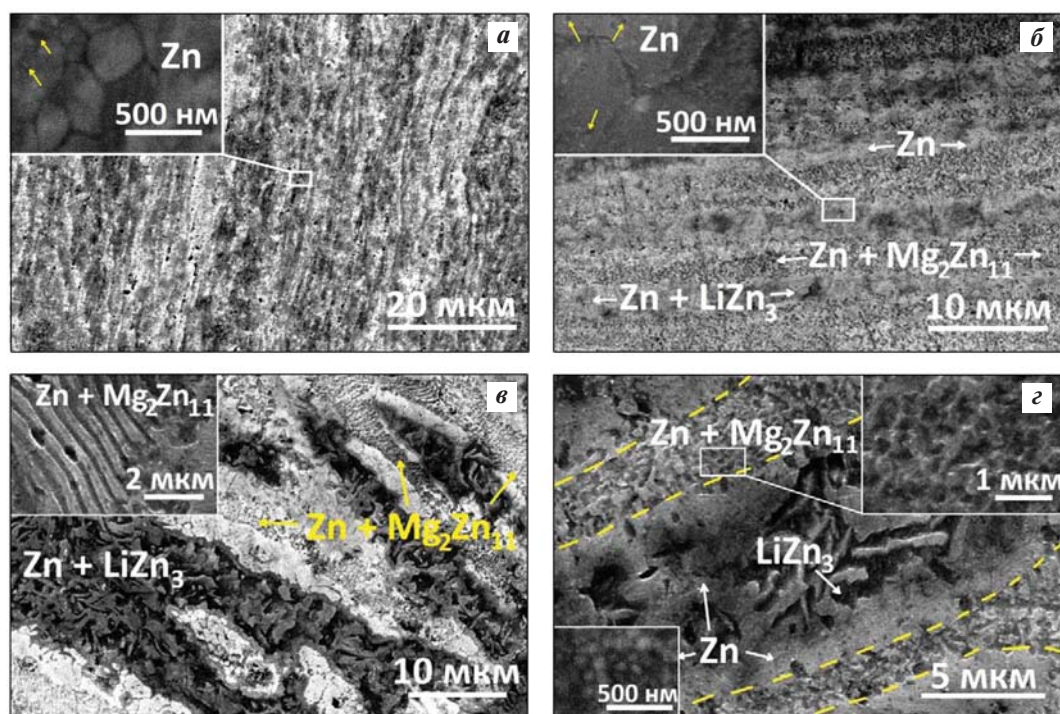


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры сплава Zn–1Li–2Mg после обработки

а – ИПДК ($t = 27^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), увеличение $5000\times$, на вставке – фаза Zn; **б** – ИПДК (150°C , 10 об., $\gamma = 571$), $10000\times$, на вставке – фаза Zn; **в** – ИПДК ($t = 27^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), $8000\times$, на вставке – пластины фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$; **г** – ИПДК (150°C , 10 об., $\gamma = 571$), $20000\times$, на вставках – частицы Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

Fig. 2. SEM images of the Zn–1Li–2Mg alloy microstructure after HPT treatment:

а – HPT ($t = 27^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $5000\times$, the insert shows the Zn phase; **б** – HPT (150°C , 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $10000\times$, the insert shows the Zn phase; **в** – HPT ($t = 27^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $8000\times$, the insert shows Zn and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ phases; **г** – HPT (150°C , 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $20000\times$, inserts show Zn and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ particles

фаза $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ с относительно высокой концентрацией (18,2 %).

При увеличении температуры деформации до 150°C и реализации ИПДК (10 об., $\gamma = 571$) наблюдается дальнейшее повышение массовых долей фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ до 57,7 и 21,5 % соответственно. При этом содержания остальных фаз продолжают понижаться: $\sim\text{LiZn}_3$ (16,3 %), $\beta\text{-LiZn}_4$ (4,2 %) и MgZn_2 (0,3 %). Сведения о количественном соотношении фаз были получены в результате анализа дифрактограмм методом Ритвельда. Пример обработанного участка дифрактограммы сплава после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$, $t = 150^\circ\text{C}$) показан на рис. 3, б.

Уникальные механические свойства образцов, подверженных ИПДК, могут быть объяснены в рамках анализа механизмов упрочнения, которые опираются на полученные выше результаты исследования микроструктуры. Как показали исследования методами РЭМ и РСА, при ИПДК Zn-сплава наблюдается выпадение частиц Zn, $\beta\text{-LiZn}_4$ и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. При этом установлено, что повышение

температуры деформации до 150°C сопровождается ростом содержания частиц (выделений) и увеличением их размера по сравнению с ведением ИПДК при комнатной температуре. Данный факт указывает на возросшую активность диффузионных процессов при повышении температуры ИПДК, при которой полнее реализуется процесс динамического старения. В целом можно утверждать, что при обработке ИПДК резко возрастает дисперсионный механизм упрочнения сплава, который усиливается при увеличении содержания выпавших выделений [3; 5].

Другой механизм упрочнения, активизирующийся в цинковом сплаве, — зернограничное упрочнение за счет измельчения зеренной структуры. Измельченные до нанометрического размера зерна помимо упрочнения могут способствовать увеличению пластичности сплава, поскольку в данном случае активизируется процесс зернограничного проскальзывания [25; 26]. Как известно [25], последний является преимущественным механизмом сверхпластичности ультрамелкозерни-

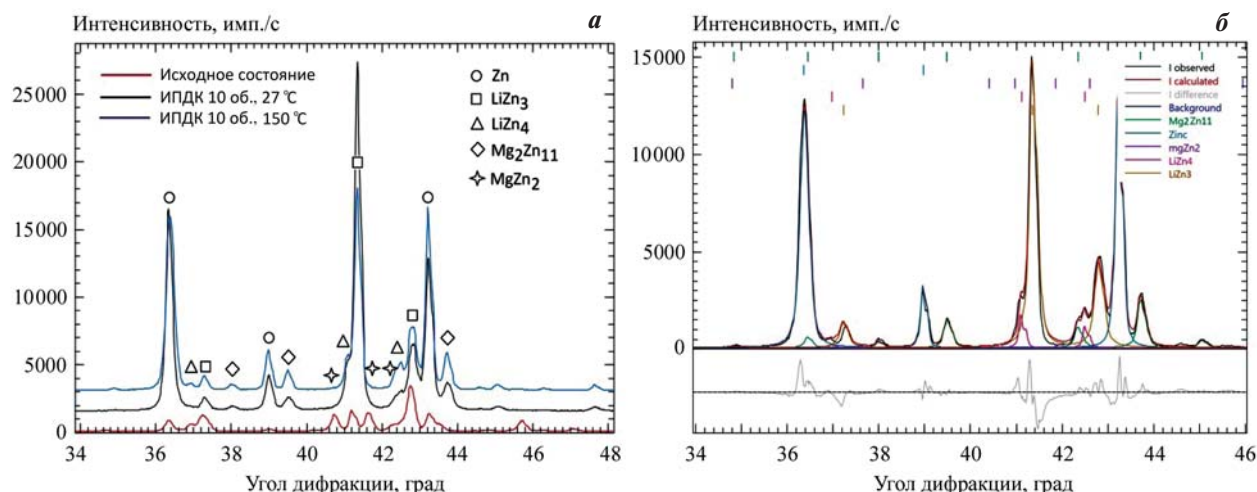


Рис. 3. Дифрактограммы исходного и ИПДК-обработанного сплавов (а), а также проанализированный участок дифрактограммы образца после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$, $t = 150$ °C) (б)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the initial and HPT-processed alloys (a), as well as the analyzed section of the X-ray diffraction pattern after HPT treatment (10 rev., $\gamma = 571$, $t = 150$ °C) (b)

стых (УМЗ) цинковых сплавов, который обычно активизируется при размерах зерен менее 1 мкм.

Авторам [26] путем измельчения зеренной структуры сплава Zn–22Al до 700–900 нм методом РКУП удалось увеличить пластичность до 280 %. Как показали наши исследования, основной фазой при ИПДК обработке является цинк с нанометрическими размерами зерен (см. рис. 2, а, б) и повышенной долей их границ, способствующих улучшению пластичности. В этой связи можно утверждать, что измельчение зерен фазы цинка, с одной стороны, повышает прочность сплава, а с другой, объясняет увеличение его пластичности.

Еще одним механизмом упрочнения, характерным для УМЗ металлических материалов, является гетеродеформационное упрочнение [27]. Он проявляется в металлах и сплавах при формировании в них гетероструктур, состоящих из отдельных областей, существенно отличающихся по прочности. Во время больших пластических деформаций в структуре металла возникает результирующее напряжение, вызванное суперпозицией прямых и обратных напряжений от твердых и мягких участков микроструктуры [27]. При этом обратные дальнедействующие напряжения, создаваемые скоплениями и клубками (pile-ups) дислокаций, увеличивают прочность мягких областей и способствуют повышению общей прочности [27].

В случае обработки ИПДК при больших оборотах формируется полосовая структура, состоящая из фаз α -Zn, смеси фаз α -Zn и $\sim$ LiZn₃, а также фазы α -Zn, в которой выпадают частицы Mg₂Zn₁₁.

Поскольку микротвердости этих фаз отличаются друг от друга, то их можно рассматривать как мягкие и твердые области/фазы. При этом мягкая фаза Zn в Zn–Li–Mg-сплаве, согласно нашим исследованиям [23], характеризуется повышенной плотностью дислокаций. В этой связи механизм гетеродеформационного упрочнения, включающий, в том числе, дислокационное упрочнение, также является активным механизмом при больших оборотах ИПДК.

Заключение

В результате оптимизации параметров обработки ИПДК впервые найден режим (давление 6 ГПа, температура 150 °C, число оборотов 10, $\gamma = 571$), при котором сплав Zn–1Li–2Mg демонстрирует уникальные механические свойства: предел текучести $\sim$ 385 МПа, предел прочности $\sim$ 490 МПа, пластичность 44 %.

Детальный анализ микроструктуры сплава показал, что в нем формируется уникальная полосовая структура, состоящая из фазы α -Zn, смеси фаз α -Zn и $\sim$ LiZn₃, а также фазы α -Zn и частиц Mg₂Zn₁₁. Установлено, что в фазе $\sim$ LiZn₃ выпадают частицы Zn, а в фазе Zn — частицы Mg₂Zn₁₁ и β -LiZn₄. При этом основной фазой при ИПДК является Zn, и в нем формируется УМЗ-структура.

Анализ механизмов упрочнения показал, что основными причинами повышения прочности УМЗ-структуры Zn–1Li–2Mg-сплава является дисперсионное, зернограничное и гетеродеформа-

ционное упрочнение, включающее дислокационный тип упрочнения. При этом рост пластичности сплава объясняется чрезвычайно малым размером зерен фазы Zn (ростом доли границ зерен), при котором активизируются процессы зернограницного проскальзывания.

Список литературы/References

- Hernández-Escobar D., Champagne S., Yilmazer H., Dikici B., Boehlert C.J., Hermawan H. Current status and perspectives of zinc-based absorbable alloys for biomedical applications. *Acta Materialia*. 2019;(97):1–22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.034>
- Huang S., Wang L., Zheng Y., Qiao L., Yan Y. In vitro degradation behavior of novel Zn–Cu–Li alloys: Roles of alloy composition and rolling processing. *Materials & Design*. 2021;(212):110288. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110288>
- Li W., Dai Y., Zhang D., Lin J., Biodegradable Zn–0.5Li alloys with supersaturated solid solution-aging treatment for implant applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;(24):9292–9305. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.136>
- Yang L., Li X., Yang L., Zhu X., Wang M., Song Z., Liu H.H., Sun W., Dong R., Yue J. Effect of Mg contents on the microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of degradable Zn–0.5Mn–xMg alloy. *Journal of Functional Biomaterials*. 2023;(14):195. <https://doi.org/10.3390/jfb14040195>
- Ye L., Huang H., Sun C., Zhuo X., Dong Q., Liu H., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J. Effect of grain size and volume fraction of eutectic structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Zn–Mg binary alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(16):1673–1685. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.101>
- Yuan W., Xia D., Wu S., Zheng Y., Guan Z., Rau J.V. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals. *Bioactive Materials*. 2022;(7):192–216. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.018>
- García-Mintegui C., Córdoba L.C., Buxadera-Palomero J., Marquina A., Jiménez-Piqué E., Ginebra M.P., Cortina J.L., Pegueroles M. Zn–Mg and Zn–Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility. *Bioactive Materials*. 2021;6(12):4430–4446. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.015>
- Tong X., Zhang D., Zhang X., Su Y., Shi Z., Wang K., Lin J., Li Y., Lin J., Wen C. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn–5Ge alloy for biodegradable implant materials. *Acta Biomaterialia*. 2018;(82):197–204. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015>
- Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Y. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. *Nature Communications*. 2020;(11):401. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>
- Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H., Zhang H., Liu X., Wang L.-N. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn–Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;(114):111049. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049>
- Ye L., Liu H., Sun C., Zhuo X., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J., Xin Y. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn–0.1Mg alloy using room-temperature ECAP. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;(926):166906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906>
- Zhao S., McNamara C.T., Bowen P.K., Verhun N., Braykovich J.P., Goldman J., Drelich J.W. Structural characteristics and in vitro biodegradation of a novel Zn–Li alloy prepared by induction melting and hot rolling. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017;(48):1204–1215. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3901-0>
- Liu H., Ye L., Ren K., Sun C., Zhuo X., Yan K., Ju J., Jiang J., Xue F., Bai J. Evolutions of CuZn₅ and Mg₂Zn₁₁ phases during ECAP and their impact on mechanical properties of Zn–Cu–Mg alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(21):5032–5044. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.095>
- Huang H., Liu H., Wang L., Yan K., Li Y., Jiang J., Ma A., Xue F., Bai J. Revealing the effect of minor Ca and Sr additions on microstructure evolution and mechanical properties of Zn–0.6 Mg alloy during multi-pass equal channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;(844):155923. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155923>
- Polenok M.V., Khafizova E.D., Islamgaliev R.K. Influence of severe plastic deformation on the mechanical properties of pure zinc. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;(3–2):25–31. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31>
- Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress Materials Science*. 2000;45(2):103–189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2(2):65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Pelton A. The Li–Zn (Lithium–Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991;(12):42–45. <https://doi.org/10.1007/BF02663672>
- Liu S., Kent D., Doan N., Dargusch M., Wang G. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn–Mg alloys. *Bioactive Materials*. 2018;4(1):8–16. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.11.001>

20. Zhang Y., Yan Y., Xu X., Lu Y., Chen L., Li D., Dai Y., Kang Y., Yu K., Investigation on the microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and biocompatibility of newly developed Zn–0.8%Li–(Mg, Ag) alloys for guided bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*. 2019;(99):1021–1034. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120>
21. Shi Z.Z., Gao X.X., Zhang H.J., Liu X.F., Li H.Y., Zhou C., Yin Y.X., Wang L.N. Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties. *Bioactive Materials*. 2020;5(2):210–218. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.010>
22. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Zhang H.-J., Li H.-F., Feng Y., Wang L.-N. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn–Li alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021; 80:50–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076>
23. Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Yufeng J. Structural-phase transformations in a Zn–Li–Mg alloy subjected to severe plastic deformation by torsion. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;(3–2): 44–55. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55>
24. Zhuo X., Wu Y., Ju J., Liu H., Jiang J., Hu Z., Bai J., Xue F. Recent progress of novel biodegradable zinc alloys: from the perspective of strengthening and toughening. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(17):244–269. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022>
25. Demirtas M., Yanar H., Saray O., Pürçek G. Room temperature superplasticity in fine/ultrafine-grained Zn–Al alloys with different phase compositions. *Defect and Diffusion Forum*. 2018;(85):72–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.385.72>
26. Kumar P., Xu C., Langdon T.G. Mechanical characteristics of a Zn–22%Al alloy processed to very high strains by ECAP. *Materials Science and Engineering A*. 2006; (429): 324–328. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.044>
27. Zhu Y.T., Wu X.L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress. *Materials Research Letters*. 2019;(7): 393–398. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1616331>

Информация об авторах

Виль Даянович Ситди́ков — д.ф.-м.н., эксперт ООО «РН-БашНИПИнефть»; ст. науч. сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук (ИФМК УНЦ РАН).

<https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

E-mail: svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru

Эльви́ра Дини́фовна Ха́физова — к.т.н., ст. науч. сотрудник ИФМК УНЦ РАН; доцент кафедры материаловедения и физики металлов, ст. науч. сотрудник НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий (УУНИТ).

<https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

E-mail: ela.90@mail.ru

Милена Владиславовна Поленок — лаборант ИФМК УНЦ РАН; инженер-исследователь НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» УУНИТ.

<https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

Information about the authors

Vil' D. Sitdikov — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Expert of RN-Bash-NIPIneft LLC; Senior Researcher at the Institute of Physics of Molecules and Crystals of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC USC RAS).

<https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

E-mail: svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru

El'vira D. Khafizova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of IPMC USC RAS; Associate Professor of the Department of Materials Science and Physics of Metals, Senior Researcher at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”, Ufa University of Science and Technologies.

<https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

E-mail: ela.90@mail.ru

Milena V. Polenok — Laboratory Assistant of IPMC USC RAS; Undergraduate, Research Engineer at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”, Ufa University of Science and Technologies.

<https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

Вклад авторов

В.Д. Ситди́ков — определение цели работы, анализ экспериментов, написание текста статьи.

Э.Д. Ха́физова — проведение рентгенофазового и РЭМ анализов, участие в обсуждении результатов.

М.В. Поленок — подготовка образцов, проведение ИПДК-обработки и механических испытаний, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

V.D. Sitdikov — determined the purpose of the work, analyzed the experiments, wrote the article.

E.D. Khafizova — conducted X-ray phase analysis, conducted SEM analysis, participated in the discussion of the results.

M.V. Polenok — preparation of samples, carried out HPT processing, carried out mechanical tests, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 10.07.2023, доработана 20.09.2023, подписана в печать 25.09.2023

The article was submitted 10.07.2023, revised 20.09.2023, accepted for publication 25.09.2023

УДК 669.24; 620.196.5; 621.791.669

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-44-53>

Научная статья

Research article



Структура и свойства сварных швов при электронно-лучевой сварке железохромоникелевого сплава ЭП718

С.Л. Исаев¹, Д.А. Баранов¹, Е.Ю. Щедрин¹, В.С. Муратов², К.В. Никитин², С.С. Жаткин²

¹ ПАО «ОДК-Кузнецов»

Россия, 443022, г. Самара, Заводское шоссе, 29

² Самарский государственный технический университет

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

✉ Константин Владимирович Никитин (kvn-6411@mail.ru)

Аннотация: Приведены результаты исследований особенностей формирования структуры и свойств сварных соединений сплава ЭП718 толщиной 13 мм (с учетом технологической подкладки 3 мм) за счет варьирования параметров электронно-лучевой сварки (тока луча и скорости его перемещения по поверхности образца) и определения оптимального режима сварки для данного сплава, используемого при изготовлении статора высокого давления авиационного двигателя. Деталь является ответственным крупногабаритным изделием сложной профильной формы и работает в условиях малоциклических нагрузок при высоком уровне напряжений. Минимальный предел прочности 1160 МПа имеют образцы, сваренные при скорости перемещения луча по поверхности образца $v = 0,0042$ м/с и токе луча 85 мА. Для образцов, сваренных при $v = 0,006$ м/с и $i = 65$ мА, характерен максимальный предел прочности, равный 1270 МПа. При определении временного сопротивления у образцов, сваренных при $v = 0,006$ м/с, $i = 120$ и 75 мА, разрушение произошло по сварному шву, а у образцов, сваренных при $v = 0,006$ м/с, $i = 65$ мА и $v = 0,0042$ м/с, $i = 85$ мА, — по зоне термического влияния на расстоянии 0,5–3,0 мм от сварного шва. При микроисследовании структуры образцов, сваренных при $v = 0,006$ и 0,0042 м/с и $i = 120, 75$ и 85 мА соответственно, выявлены расширенные границы зерен в зоне термического влияния. Таким образом, оптимальным является режим сварки при скорости перемещения луча по поверхности образца 0,006 м/с и токе луча 65 мА. На данном режиме утолщенных границ зерен не обнаружено и достигается максимальный предел прочности 1270 МПа.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, жаропрочные никелевые сплавы, зона термического влияния, структура, свойства.

Для цитирования: Исаев С.Л., Баранов Д.А., Щедрин Е.Ю., Муратов В.С., Никитин К.В., Жаткин С.С. Структура и свойства сварных швов при электронно-лучевой сварке железохромоникелевого сплава ЭП718. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):44–53. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-44-53>

Structure and properties of welds in electron beam welding of iron-chromium-nickel alloy EP718

S.L. Isaev¹, D.A. Baranov¹, E.Yu. Shchedrin¹, V.S. Muratov², K.V. Nikitin², S.S. Zhatkin²

¹ JSC “UEC-Kuznetsov”

29 Zavodskoe shosse, Samara 443022, Russia

² Samara State Technical University

244 Molodogvardeyskaya Str., Samara 443100, Russia

✉ Konstantin V. Nikitin (kvn-6411@mail.ru)

Abstract: This article presents the results of a study focused on the formation of structural characteristics and properties of welded joints in the EP718 alloy with a 13 mm thickness (accounting for a 3 mm technological substrate). The study explores variations in electron beam welding parameters, such as beam current and the speed of its movement across the specimen's surface, to determine the optimal welding mode for

this alloy. This alloy is crucial in the production of high-pressure stators for aircraft engines, as the component operates under low-cycle loads at high stress levels, making its performance critical. Specimens that were welded with a beam speed (v) of 0.0042 m/s and a beam current (i) of 85 mA exhibited a minimum tensile strength of 1160 MPa. On the other hand, specimens welded with $v = 0.006$ m/s and $i = 65$ mA demonstrated a maximum tensile strength of 1270 MPa. However, it's noteworthy that specimens welded at 0.006 m/s with beam currents of 120 mA and 75 mA experienced fracture along the weld, while specimens welded at 0.006 m/s with a beam current of 65 mA and at 0.0042 m/s with a beam current of 85 mA exhibited fracture in the heat-affected zone at a distance of 0.5–3.0 mm from the weld. Examination of the structure of specimens welded at $v = 0.006$ and 0.0042 m/s and $i = 120$ mA, 75 mA, and 85 mA revealed expanded grain boundaries in the heat-affected zone. Consequently, the optimal welding mode was identified as having a beam speed of 0.006 m/s and a beam current of 65 mA. In this mode, no thickened grain boundaries were detected, and a maximum tensile strength of 1270 MPa was achieved.

Keywords: electron beam welding, heat resistant nickel alloys, heat affected zone, structure, properties.

For citation: Isaev S.L., Baranov D.A., Shchedrin E.Yu., Muratov V.S., Nikitin K.V., Zhatkin S.S. Structure and properties of welds in electron beam welding of iron–chromium–nickel alloy EP718. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):44–53.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-44-53>

Введение

За последние годы в авиационной технике заметно расширилось применение жаропрочных сплавов в тяжело нагруженных крупногабаритных силовых узлах и агрегатах, работающих главным образом в условиях малоцикловых нагрузок при высоком уровне напряжений. Наибольший интерес при этом представляют стали и сплавы с пределом прочности 980–1200 МПа [1], одним из представителей которых является сплав ХН45ВМТЮБР-ИД (ЭП718), используемый при изготовлении деталей, работающих в диапазоне температур до 700–800 °С. Важное место при их производстве занимает сварка.

Сварные соединения характеризуются определенным комплексом механических и эксплуатационных характеристик, которые могут существенно отличаться от свойств основного металла. Надежность и долговечность сварных конструкций, как правило, определяются качеством и структурой металла шва и зоны термического влияния, а также конструктивным оформлением места соединения. Изготовление сварных конструкций из жаропрочных сплавов производится с применением различных способов сварки и во всех случаях осложнено склонностью к образованию таких дефектов, как трещины [2; 3].

Использование электронно-лучевой сварки (ЭЛС) обеспечивает наименьший объем переплавленного материала, минимальную деформацию изделия, а также прочность, сравнимую с прочностью основного материала. Высокое качество сварных соединений может быть достигнуто только в том случае, если используемая технология ЭЛС обеспечивает необходимую степень проплавления кромок, ограниченные химическую и структурную неоднородности в металле сварного шва и

зоны термического влияния (ЗТВ), пониженный уровень остаточных напряжений и исключение образования дефектов (трещин, пор и т.п.) [4; 5].

Анализ научных исследований зарубежных и отечественных ученых показывает, что в мире активно изучают различные способы получения бездефектных неразъемных соединений из жаропрочного сплава ЭП718. В работе [6] бездефектные соединения на образцах из листового материала толщиной 5 мм получены при сварке CO_2 -лазером. Исследована также лазерная сварка (ЛС) сплава ЭП718 толщиной 1,3 мм, получены сварные соединения с дефектами в корневой части шва в виде пор [7]. В работе [8] рассмотрены сварные швы образцов толщиной 3,4 мм, изготовленных методом аддитивного выращивания. Электродуговая сварка (ЭДС) проводилась с использованием неплавящегося вольфрамового электрода в среде защитного газа. Несмотря на то, что после термической обработки была получена мелкозернистая структура, были выявлены трещины в околошовной зоне. Влияние тепловложения при электронно-лучевой сварке на возможность исключения микротрещин в сварном шве и зоне термического влияния образцов толщиной 2 мм исследовано в [9; 10]. В работах [11–13] изучены сварные швы жаропрочного сплава Inconel 718, полученные с применением технологий ЭЛС, ЭДС и ЛС на различных режимах сварки, показано влияние величины зерна на механические свойства. Рассмотрено влияние перемешивания при сварке трением на механические свойства сварного шва образцов из сплава ЭП718 [14] и режимов электрической дуги на сварку образцов толщиной 2 мм [15], а также особенности формирования сварных швов на образцах толщиной 3 мм при ЭЛС [16] и сварка плавящимся электродом [17].

тродом магнитосжатой дугой листового материала сплава ЭП718 толщиной 2 мм [17].

Часть опубликованных исследований посвящена изучению особенностей формирования геометрии и микроструктуры сварного шва, а также образования дефектов в нем и зоне термического влияния при сверхвысокочастотной и обычной ЭЛС, микроволновой сварке [18–20].

Отечественные исследователи в работах [21; 22] изучали структуру и свойства сварных швов, полученных различными видами сварки — роботизированной сваркой плавящимся электродом и ЛС.

Для изготовления неразъемных соединений из жаропрочного сплава ХН45МВТЮБР-ИД (ЭП718) перспективно применение концентрированных потоков энергии, в том числе электронно-лучевой сварки, которая обеспечивает минимальную ширину шва и высокое качество сварного соединения [23]. Однако процесс ЭЛС имеет ряд трудностей и нерешенных проблем в получении бездефектных сварных соединений, к числу которых можно отнести возможность образования в металле сварных соединений трещин, пор и других дефектов, вызывающих снижение надежности и эксплуатационных характеристик изделия [24].

Целью данной работы являлось исследование особенностей формирования структуры и свойств сварных соединений из сплава ЭП718 толщиной 13 мм (с учетом технологической подкладки 3 мм) за счет изменения различных параметров электронно-лучевой сварки (тока луча, скорости его перемещения по поверхности образца) и выбор оптимального режима сварки для данного сплава, используемого при изготовлении статора высокого давления авиационного двигателя. Эта деталь является ответственным крупногабаритным изделием сложной профильной формы и работает в условиях малоциклических нагрузок при высоком уровне напряжений, но в работах [6–22] при проведении исследований данный факт не учитывали.

Материалы и методика экспериментов

Статор высокого давления изготавливается сваркой двух заготовок: заднего фланца из цельнокатаного кольца (по ОСТ 1.90396-91) и среднего кольца из листового материала ЭП718 (по ТУ 14-1-5095-92). Деталь после сварки проходит термическую обработку для снятия напряжений и придания необходимых механических свойств.

Реализацию режимов сварки, исследование микроструктуры и механических свойств сварных швов проводили на образцах-имитаторах длиной 200 мм, шириной 50 мм и толщиной 13 мм, изготовленных из цельнокатаного кольца (рис. 1, поз. 1) и листового материала (рис. 1, поз. 2) жаропрочного сплава ЭП718.

Определение локального химического состава сплава проводили методами качественного и количественного микрорентгенспектрального анализа на растровом электронном микроскопе. Химический состав сплава образцов определяли методом спектрального анализа на спектрометре (табл. 1). Марка материала образцов соответствует сплаву ЭП718.

Неразъемные соединения получали на установке электронно-лучевой сварки. На различных режимах ЭЛС изменяли скорость перемещения образца относительно луча и силу тока луча.

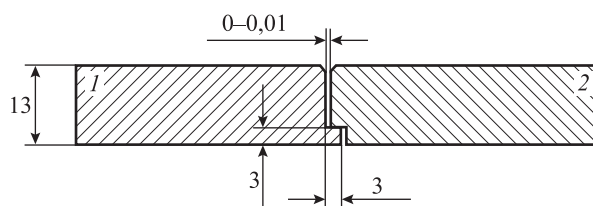


Рис. 1. Эскиз образца-имитатора

1 — цельнокатаное кольцо, 2 — листовый материал
Размеры указаны в мм

Fig. 1. Sketch of a simulator specimen

1 — solid rolled ring; 2 — sheet material
Dimensions are given in mm

Таблица 1. Химический состав (мас.%) материала образцов-имитаторов

Table 1. Chemical composition (wt.%) of simulator specimens' material

Место вырезки (см. рис. 1)	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	W	Mo	Ti	Al	Nb
Поз. 1	0,055	0,007	0,07	0,0016	0,004	15,6	45,24	3,44	4,45	2,08	0,99	1,13
Поз. 2	0,058	0,08	0,24	0,0016	0,01	15,9	44,73	3,23	4,11	2,17	0,98	1,01
ТУ-14-1-5095-92	≤0,1	≤0,3	≤0,6	≤0,01	≤0,015	14–16	43–47	2,5–3,5	4,0–5,2	1,9–2,4	0,9–1,4	0,8–1,5

Таблица 2. Режимы термической обработки образцов до и после сварки

Table 2. Heat treatment modes for specimens before and after welding

Термообработка до сварки	Термообработка после сварки		
Закалка	Закалка (снятие напряжений)	Старение 1	Старение 2
$t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$, охлаждение на воздухе	Нагрев на воздухе до $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, охлаждение до $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в контейнере на воздухе с подачей аргона, далее – без подачи аргона	$t = 780\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ ч}$, охлаждение на воздухе	$t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 16\text{ ч}$, охлаждение на воздухе

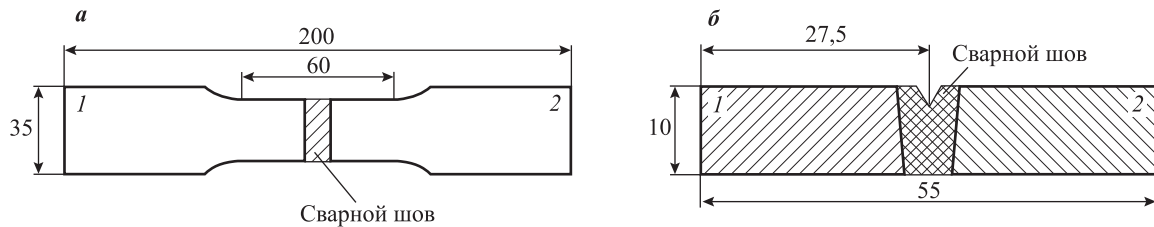


Рис. 2. Эскизы образцов для оценки механических свойств: временного сопротивления, предела текучести, относительного удлинения и сужения (а) и ударной вязкости (б)

1 – цельнокатаное кольцо, 2 – листовый материал. Размеры указаны в мм

Fig. 2. Sketches of specimens for evaluating mechanical properties: ultimate tensile strength, yield strength, elongation, and contraction (a) and impact strength (b)

1 – solid rolled ring, 2 – sheet material. Dimensions are given in mm

После сварки образцы подвергали термической обработке. Закалку проводили в элеваторной, а старение — в шахтной электропечи. Режимы термической обработки (закалка и старение) представлены в табл. 2.

Для оценки механических свойств сварных соединений из образцов-имитаторов были изготовлены образцы для определения временного сопротивления (σ_b), предела текучести ($\sigma_{0,2}$), относительных удлинения (δ) и сужения (ψ) (тип XIII, рис. 2, а) и ударной вязкости (KCU) (тип IX, рис. 2, б) в соответствии с ГОСТ 6996-66 (сварной шов расположен в центре образца).

Размер зерна определяли путем измерения длин хорд по ГОСТ 5639-82 в программном комплексе. Исследование микроструктуры проводили на оптическом микроскопе с анализатором микроструктуры поверхности твердых тел при различных увеличениях. Замер микротвердости осуществляли при нагрузке 50 г.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Перед выполнением сварки провели оценку предела прочности образцов с цельнокатаного кольца ($\sigma_b = 930\text{ МПа}$) и листового материала ($\sigma_b =$

$= 990\text{ МПа}$). Так как последний имеет повышенную прочность (более 980 МПа), перед сваркой выполнили закалку. На рис. 3 представлена микроструктура листового жаропрочного дисперсионно-твердеющего никелевого сплава ЭП718 толщиной 13 мм в состоянии поставки и после закалки при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке 2 ч с последующим охлаждением на воздухе. Микроструктура основного материала после термической обработки представляет собой аустенитные зерна, карбиды и γ' -фазу (рис. 3, а). В обоих случаях имеет место средний балл зерна 3–6 шкалы ГОСТ 5639-82.

Получена партия образцов-имитаторов на различных режимах сварки (табл. 3): скорость перемещения луча по поверхности образца (v) и ток луча (i), которые выбирались исходя из рекомендаций нормативной документации и обеспечения полно-

Таблица 3. Режимы сварки образцов

Table 3. Welding modes

№ режима	v , м/с	i , мА
1	0,006	120
2	0,006	75
3	0,006	65
4	0,0042	85

Таблица 4. Механические свойства сварных соединений

Table 4. Mechanical properties of welded joints

№ режима	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²	Микротвердость, кг/мм ²
1	1160	760	17,2	15,5	0,42	308
2	1170	770	17,8	19,0	0,41	329
3	1270	920	21,0	21,7	0,93	348
4	1160	810	15,4	15,5	0,81	335
ТУ 14-1-1059-2004	≥1080	≥790	≥13	—	≥0,35	293–363
ТУ 14-1-3905-85	≥1080	≥790	≥12	≥14	≥0,35	285–415

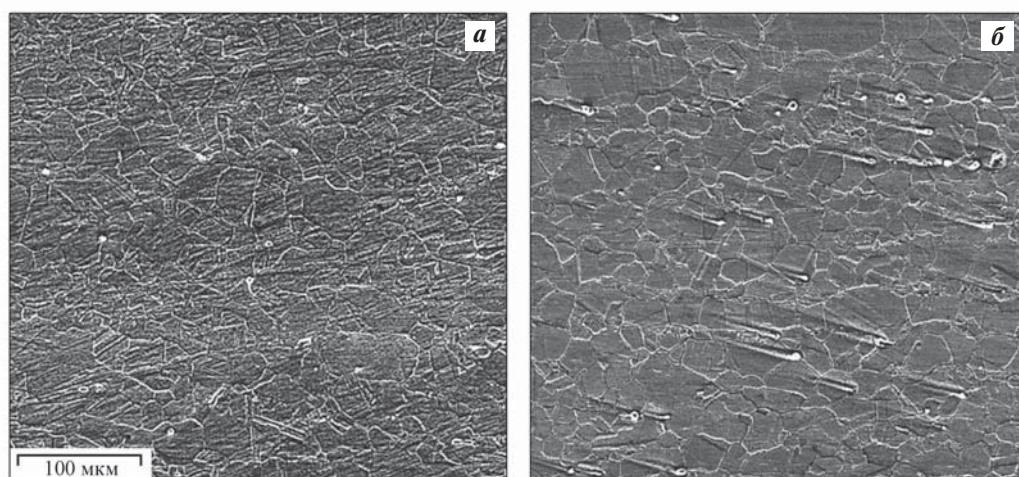


Рис. 3. Микроструктура (×400) листового сплава ЭП718 в состоянии поставки (а) и после термической обработки (заковки) (б)

Fig. 3. Microstructure (×400) of EP 718 sheet alloy in as-delivered condition (a) and after heat treatment (quenching) (b)

го провара образцов толщиной 13 мм. Результаты механических испытаний приведены в табл. 4.

На образцах, сваренных в режимах 1 и 2, при определении временного сопротивления разрушение произошло по сварному шву, а на остальных испытанных образцах — в ЗТВ на расстоянии 0,5–3,0 мм от сварного шва.

В исследованных сварных швах, полученных в режимах 1–3, имеется 100 %-ный провар (рис. 4, а–в). В сварном соединении в режиме 4 выявлен непровар величиной 0,1 мм, а в одном сечении — единичная пора диаметром 1,0 мм (указаны стрелками на рис. 4, г). Согласно нормативной документации (РТМ 1.4.1703-87) для данной толщины материала допускаются поры до 1,5 мм. Трещин и других дефектов сварки при микроисследовании сечений сварных образцов не обнаружено.

В макроструктуре сварных швов наблюдаются характерные для ЭЛС зоны: зона «грибка» (пара-

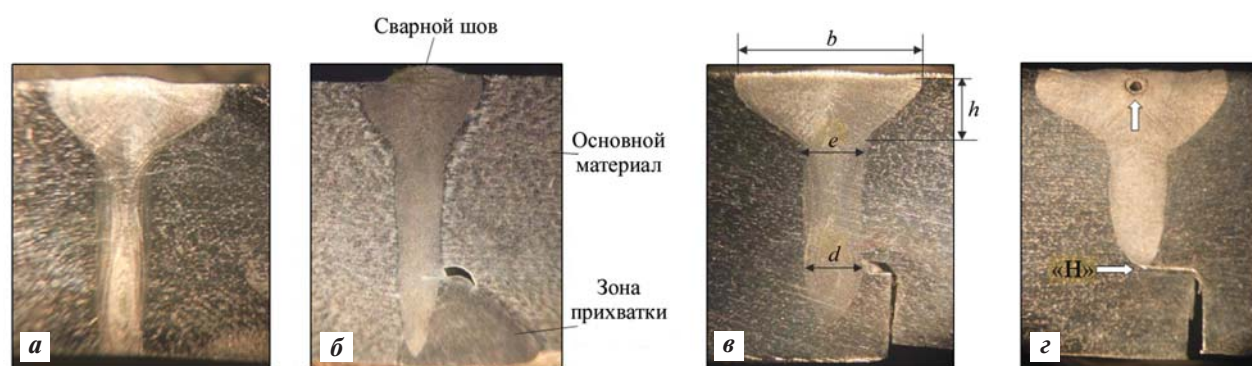
метры h, b), кинжальная зона (e, d) и корень шва, сформированный в замковой части соединений (рис. 4, в, г) и в зоне подкладки (рис. 4, а). Габаритные размеры сварного шва (рис. 4, в) для каждого режима представлены в табл. 5.

Наибольшая величина провара сварного шва обнаружена при токе сварки 120 мА. На необходимую нам глубину проварили образцы в режимах 1–3. Как видно из табл. 5, при режиме сварки 4 наблюдается максимальная ширина ванны (b) в зоне «грибка» и минимальная глубина провара. В случае режима 1 высота грибковой зоны (h) наибольшая, что приводит к дополнительному нагреву, вероятности утолщения границ зерен и образования микротрещин. При сварке в режимах 2 и 3 получена одинаковая высота грибковой зоны, но ее ширина меньше при режиме 2. Однако требуемая глубина провара минимальна при режиме 3 и токе луча 65 мА, что обеспечивает наименьшее тепловложение в

Таблица 5. Габаритные размеры сварного шва

Table 5. Dimensions of the welds

№ режима	h , мм	b , мм	e , мм	d , мм	Глубина провара, мм
1	4,0–4,8	8,3–9,0	2,7–3,0	2,1–2,3	13,0
2	3,5–3,7	6,4–7,6	2,6–2,7	2,0–2,3	12,6
3	3,5–3,7	8,0–8,1	2,6–3,0	2,5	11,4
4	4,0–4,6	8,9–9,5	2,7–3,0	0,2–0,8	9,8
РТМ 1.4.1703-87	Факультативно		1,5–3,5	1,5–2,5	$\geq 10,5$

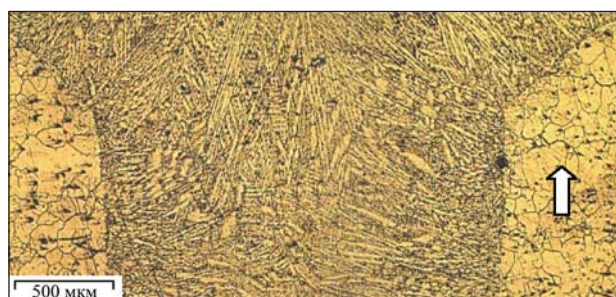
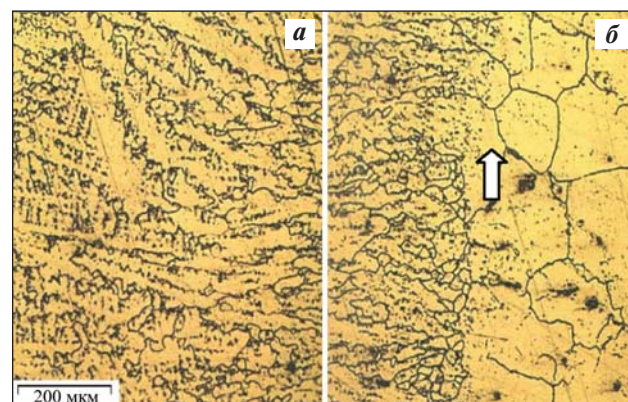
Рис. 4. Макроструктура сварных швов ($\times 6$), полученных в режимах 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)Fig. 4. Macrostructure of welds ($\times 6$) obtained in modes 1 (a), 2 (b), 3 (c), and 4 (d)

металл и снижает вероятность утолщения границ зерен в зоне термического влияния и появления трещин.

В материале образцов, сваренных в режимах 1, 2 и 4, до термообработки в ЗТВ наблюдаются утолщенные границы зерен (указаны стрелкой на рис. 5–7). Предположительно это связано с выделением карбидных фаз при нагреве во время сварки и последующим охлаждением, обусловленным ускоренной диффузией по границам зерен, что может привести впоследствии к образованию тре-

щин [25]. После термообработки количество утолщенных границ зерен увеличилось.

Микроструктура основного материала всех образцов — неоднородная, разнотермическая: в основном размер зерна соответствует 3–4-му баллу шкалы ГОСТ 5639-82, на некоторых участках и в

Рис. 5. Микроструктура сварного шва ($\times 50$), полученного в режиме сварки 1Fig. 5. Microstructure of the weld ($\times 50$) obtained in welding mode 1Рис. 6. Микроструктура образца ($\times 200$), полученного в режиме сварки 2

а — сварной шов, б — околошовная зона

Fig. 6. Microstructure of the specimen ($\times 200$) obtained in welding mode 2

а — weld, б — heat-affected zone

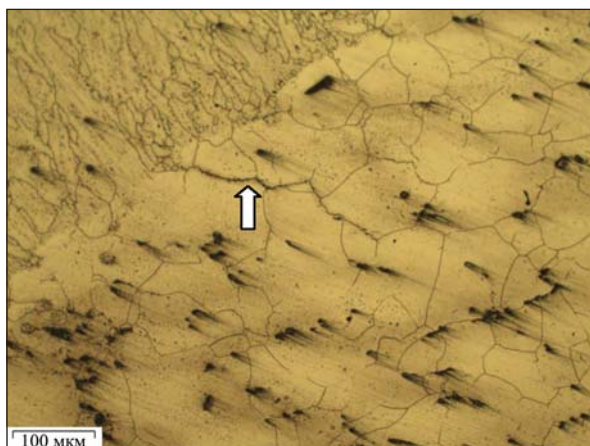


Рис. 7. Микроструктура ($\times 100$) образца в околошовной зоне с утолщенными границами зерен, полученного в режиме сварки 4

Fig. 7. Microstructure ($\times 100$) of the specimen in the heat-affected zone with thickened grain boundaries, obtained in welding mode 4

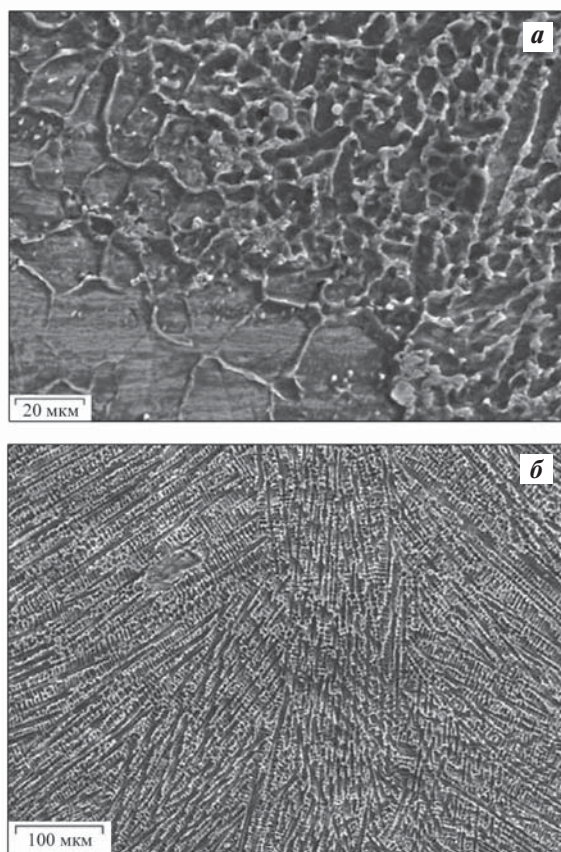


Рис. 8. Микроструктура образца основного металла в районе околошовной зоны (а) и сварного шва (б) при сварке в режиме 3

а – увеличение $600\times$, б – $250\times$

Fig. 8. Microstructure of the base metal sample in the heat-affected zone (а) and the weld (б) during welding mode 3
а – $600\times$ magnification, б – $250\times$ magnification

околошовной зоне наблюдаются отдельные зерна 2–3-го балла.

Микроструктура образца, полученного в режиме сварки 3, представлена на рис. 8. В этом случае дефектов в виде трещин и непроваров не выявлено.

Таким образом, в режиме 3 получены оптимальные геометрические параметры сварного шва, дефекты отсутствуют. Ток луча имеет наименьшую величину для обеспечения минимального нагрева основного материала и полного провара кромок. Сварной шов обладает столбчатой структурой литого сплава, ближе к центру наблюдаются нитевидные кристаллы, которые обеспечивают более высокую жаропрочность материала полученного неразъемного соединения.

Интенсивный отвод тепла в условиях ЭЛС в основной металл сокращает размеры ЗТВ и формирует мелкодендритную структуру по краю сварного шва (см. рис. 8). Основной металл в ЗТВ имеет однородное крупнозернистое строение. В структуре наблюдаются карбонитриды и карбиды, а также мелкодисперсная интерметаллидная γ' -фаза. В микроструктуре ЗТВ обнаружено увеличенное зерно относительно основного материала.

Выводы

При исследовании сварных швов образцов-имитаторов из сплава ХН45МВТЮБР-ИД (ЭП718) толщиной 13 мм установлено следующее.

1. Минимальный предел прочности 1160 МПа имеют образцы, сваренные при скорости перемещения луча по их поверхности $v = 0,0042$ м/с и токе луча $i = 85$ мА (режим 4). Для образцов, сваренных при $v = 0,006$ м/с и $i = 65$ мА (режим 3), характерен максимальный предел прочности, равный 1270 МПа.

2. У образцов, сваренных при $v = 0,006$ м/с, $i = 120$ и 75 мА (режимы 1 и 2), при определении временного сопротивления разрушение произошло по сварному шву. При применении режимов сварки 3 и 4 разрушение наблюдалось по ЗТВ на расстоянии 0,5–3,0 мм от сварного шва.

3. При микроисследовании шлифов образцов, сваренных с использованием режимов 1, 2 и 4, выявлены расширенные границы зерен в ЗТВ.

4. На основании полученных данных оптимальным является режим сварки 3 ($v = 0,006$ м/с и $i = 65$ мА): утолщенных границ зерен не обнаружено и достигнут максимальный предел прочности 1270 МПа.

Список литературы/References

1. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2011;1—10. Lomberg B.S., Ovsepyan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. High-temperature-resistant wrought nickel alloys for advanced gas turbine engines and gas turbine plants. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Mashinostroyeniye*. 2011;1—10. (In Russ.).
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». *Авиационные материалы и технологии*. 2015;1(34):3—33. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE “VIAM” of the State Scientific Center of the Russian Federation for the implementation of the “Strategic Directions for the Development of Materials and Technologies for Their Processing for the Period up to 2030”. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*. 2015;1(34):3—33. (In Russ.).
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Свиридов А.В., Грибков М.С. Особенности электронно-лучевой сварки жаропрочных сплавов ЭИ698-ВД и ЭП718-ИД со сталью 45. *Труды ВИАМ*. 2020;9(91):3—14. Kablov E.N., Antipov V.V., Sviridov A.V., Gribkov M.S. Features of electron-beam welding of heat-resistant alloys EI698-VD and EP718-ID with steel 45. *Trudy VIAM*. 2020;9(91):3—14. (In Russ.). <https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-9-3-14>
4. Назаренко О.К., Кайдалов А.А., Ковбасенко С.Н. Электронно-лучевая сварка (Под ред. Б.Е. Патона). Киев: Наукова думка, 1987. 256 с.
5. Макаров Э.Л., Якушин Б.Ф. Теория свариваемости сталей и сплавов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 487 с.
6. Hong J.K., Park J.H., Park N.K., Eom I.S., Kim M.B., Kang C.Y. Microstructures and mechanical properties of Inconel 718 welds by CO₂ laser welding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;1:515—520. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.224>
7. Patela V., Salia A., Hyderb J., Corlissb M., Hyderb D., Hunga W. Electron beam welding of inconel 718 procedia manufacturing. In: *Proc. 48th SME North American Manufacturing Research Conference* (Ohio, USA). 2020. Vol. 1. P. 428—435. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.05.065>
8. Raza T., Andersson J., Svensson L.E. Vareststraint weldability testing of additive manufactured alloy 718. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2018;23(7): 606—611. <https://doi.org/10.1080/13621718.2018.1437338>
9. Agilan M., Venkateswaran T., Sivakumar D., Pant B. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of Inconel-718 EB welds. *Procedia Materials Science*. 2014;5:656—662. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.312>
10. Mei Y., Liu Y., Liu C., Li C., Yu L., Guo Q., Li H. Effect of base metal and welding speed on fusion zone microstructure and HAZ hot-cracking of electron-beam welded Inconel 718. *Materials and Design*. 2016;89:964—977. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.082>
11. Peng G., Zhang K.F., Zhang B.G., Jiang S.S., Zhang B.W. Microstructures and high temperature mechanical properties of electron beam welded Inconel 718 superalloy thick plate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011;21:315—322. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61598-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61598-7)
12. Manikandan S., Sivakumar D., Rao K.P., Kamaraj M. Effect of enhanced cooling on microstructure evolution of alloy 718 using the gas tungsten arc welding process. *Weld World*. 2016. 18 p. <https://doi.org/10.1007/s40194-016-0349-1>
13. Zhang Y.N., Cao X., Wanjara P. Microstructure and hardness of fiber laser deposited Inconel 718 using filler wire. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013;69:9—12. <https://doi.org/10.1007/s00170-013-5171-y>
14. Song K.H., Kim W.Y., Nakata K. Investigation of microstructure and mechanical properties on surface-modified Inconel 718 alloy. *Materials Transactions*. 2013;(54)10:2032—2036. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013096>
15. Sonar T., Balasubramanian V., Malarvizhi S., Venkateswaran T., Sivakumar D. Effect of Delta current and Delta current frequency on microstructure and tensile properties of gas tungsten constricted arc (GTCA) welded Inconel 718 alloy joints. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2019;28(1):186—200. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2019-0020>
16. Sumit K. Sharma, Prashant Agarwal, J. Dutta Majumdar. Studies on electron beam welded Inconel 718 similar joints: Proceedings of the International Conference on Sustainable Materials Processing and Manufacturing (23—25 January 2017, Kruger National Park). *Procedia Manufacturing*. 2017;7:654—659. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.097>
17. Tushar S., Visvalingam B., Sudersanan M., Thiruvengatam V., Dhenuvakonda S. Influence of magnetically constricted arc traverse speed (MCATS) on tensile properties and microstructural characteristics of welded Inconel 718 alloy sheets. *Defence Technology*. 2020. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.07.009>
18. Kwon S.I., Bae S.H., Do J.H., Jo C.Y., Hong H.U. Characterization of the microstructures and the cryoge-

- nic mechanical properties of electron beam welded Inconel 718. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2015;47(2):77–87.
<https://doi.org/10.1007/s11661-015-3269-6>
19. Jia Z., Wan X., Guo D. Study on microstructure and mechanical properties of Inconel718 components fabricated by UHFP-GTAW technology. *Materials Letters*. 2019;261: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127006>
 20. Bansal A., Sharma A.K., Das S., Kumar P. Characterization of microstructure and strength of microwave welded Inconel 718 joints at 2.45 GHz frequency. *Kovove materijal*. 2016;54:27–35.
https://doi.org/10.4149/km_2016_1_27
 21. Никифоров Р.В., Галимов В.Р., Хисамутдинов Э.Р., Камалетдинова Р.Р., Башаров Р.Р. Структура и свойства сварных соединений сплава ЭП718, полученных роботизированной сваркой плавящимся электродом. *Вестник УГАТУ*. 2021;4(94):10–18.
 Nikiforov R.V., Galimov V.R., Hisamutdinov E.R., Kamaletdinova R.R., Basharov R.R. Structure and properties of welded joints of EP718 alloy produced by robotic consumable electrode welding. *Vestnik UGATU*. 2021;4(94):10–18. (In Russ.).
 22. Баранов Д.А., Паркин А.А., Жаткин С.С. Особенности формирования сварного шва жаропрочного сплава ХН45ВМТЮБР в зависимости от режимов лазерной сварки. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2018;4(2):170–176.
 Baranov D.A., Parkin A.A., Zhatkin S.S. Peculiarities of weld seam formation in KhN45VMTYuBR heat-resistant alloy depending on laser welding modes. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossiyskoy akademii nauk*. 2018;4(2):170–176. (In Russ.).
 23. Кайдалов А.А. Электронно-лучевая сварка и смежные технологии. Киев: Экотехнология, 2004. 260 с.
 24. Сорокин Л.И. Образование горячих трещин в околошовной зоне при сварке жаропрочных никелевых сплавов. *Сварочное производство*. 2005;8:4–18.
 Sorokin L.I. Formation of hot cracks in the near-weld zone during welding of heat-resistant nickel alloys. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2005;8:4–18. (In Russ.).
 25. Паршуков Л.И., Гильмутдинов Ф.З. Электронно-лучевая сварка и локальная термообработка сварных швов из жаропрочных сплавов. *Труды ВИАМ*. 2017;5(53):23–31.
 Parshukov L.I., Gilmutdinov F.Z. Electron-beam welding and local heat treatment of welds from heat-resistant alloys. *Trudy VIAM*. 2017;5(53):23–31. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-5-3-3>

Информация об авторах

Сергей Леонидович Исаев — зам. гл. сварщика по производству, ПАО «ОДК-Кузнецов».

<https://orcid.org/0009-0006-6329-4685>

E-mail: isl231083@yandex.ru

Дмитрий Александрович Баранов — к.т.н., зам. гл. сварщика по новым и ремонтным технологиям, ПАО «ОДК-Кузнецов».

<https://orcid.org/0009-0009-8955-8556>

E-mail: D.Baranov91@mail.ru

Евгений Юрьевич Щедрин — гл. сварщик, ПАО «ОДК-Кузнецов».

<https://orcid.org/0009-0004-0406-915X>

E-mail: Chiefwelder24@yandex.ru

Владимир Сергеевич Муратов — д.т.н., профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», Самарский государственный технический университет (СамГТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-8637-1096>

E-mail: muratov1956@mail.ru

Константин Владимирович Никитин — д.т.н., декан факультета металлургии, машиностроения и транспорта, СамГТУ.

<https://orcid.org/0000-0001-7061-0144>

E-mail: kvn-6411@mail.ru

Сергей Сергеевич Жаткин — к.т.н., профессор кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии», СамГТУ.

<https://orcid.org/0000-0001-5625-848X>

E-mail: Sergejat@mail.ru

Information about the authors

Sergey L. Isaev — Deputy Chief Welder for Production, PJSC “ODK-Kuznetsov”.

<https://orcid.org/0009-0006-6329-4685>

E-mail: isl231083@yandex.ru

Dmitry A. Baranov — Cand. Sci.(Eng.), Deputy Chief Welder for New and Repair Technologies, PJSC “ODK-Kuznetsov”.

<https://orcid.org/0009-0009-8955-8556>

E-mail: D.Baranov91@mail.ru

Evgeny Yu. Shchedrin — Chief Welder, PJSC “ODK-Kuznetsov”.

<https://orcid.org/0009-0004-0406-915X>

E-mail: Chiefwelder24@yandex.ru

Vladimir S. Muratov — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Metallurgy, Powder Metallurgy, Nanomaterials, Samara State Technical University (SamSTU).

<https://orcid.org/0000-0001-8637-1096>

E-mail: muratov1956@mail.ru

Konstantin V. Nikitin — Dr. Sci. (Eng.), Dean of the Faculty of Metallurgy, Mechanical Engineering and Transport, SamSTU.

<https://orcid.org/0000-0001-7061-0144>

E-mail: kvn-6411@mail.ru

Sergey S. Zhatkin — Cand. Sci.(Eng.), Professor of the Department of Foundry and High-Efficiency Technologies, SamSTU.

<https://orcid.org/0000-0001-5625-848X>

E-mail: Sergejat@mail.ru

Вклад авторов

С.Л. Исаев — определение цель работы, проведение экспериментов, написание текста статьи.

Д.А. Баранов — подготовка исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

Е.Ю. Щедрин — участие в проведении металлографического исследования структуры сварных швов и в обсуждении результатов.

В.С. Муратов — определение методики экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

К.В. Никитин — участие в написании статьи и обсуждении результатов

С.С. Жаткин — литературный обзор, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

S.L. Isaev — determined the purpose of the work, conducted experiments, wrote an article.

D.A. Baranov — prepared the initial samples, participated in the discussion of the results.

E.Yu. Shchedrin — participated in the metallographic study of the structure of welds, participated in the discussion of the results.

V.S. Muratov — determined the methodology of experiments, participated in the discussion of the results, wrote the article.

K.V. Nikitin — participated in writing the article and discussing the results

S.S. Zhatkin — carried out a literature review, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 11.07.2023, доработана 02.10.2023, подписана в печать 04.10.2023

The article was submitted 11.07.2023, revised 02.10.2023, accepted for publication 04.10.2023

УДК 669.295:669.018.9

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65>

Научная статья

Research article



Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методом горячего изостатического прессования СВС-порошка

Г.М. Марков¹, П.А. Логинов¹, Н.В. Швындина¹, Ф.А. Басков^{1,2}, Е.А. Левашов¹

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

² АО «Композит»
Россия, 141074, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4

✉ Георгий Михайлович Марков (markov.sci@gmail.com)

Аннотация: В работе исследовано влияние частичного замещения титана его гидридом на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1, полученного по технологии порошковой металлургии. Рассмотрено влияние соотношения Ti:TiH₂ в реакционной смеси и режимов термообработки на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃, полученного с использованием методов высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего изостатического прессования (ГИП). Установлено, что 10 %-ное замещение титана его гидридом в реакционных смесях позволяет уменьшить содержание кислорода в СВС-продуктах с 1 до 0,8 % благодаря созданию восстановительной атмосферы при разложении TiH₂ в волне горения. При соотношении Ti : TiH₂ = 90 : 10 достигнуты максимальные механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃: прочность при сжатии $\sigma_b = 1200 \pm 15$ МПа и предел текучести $\sigma_{0,2} = 1030 \pm 25$ МПа. Рост доли TiH₂ увеличивает содержание примесного кислорода, приводящего к образованию Al₂O₃, который снижает прочность и пластичность материала. За счет дополнительной термообработки сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ глобулярная структура преобразуется в частично ламеллярную, что приводит к увеличению σ_b на 50–300 МПа в зависимости от содержания TiH₂. Получаемый эффект обусловлен уменьшением среднего размера зерен и снижением подвижности дислокаций при деформации.

Ключевые слова: титановые сплавы, гидрид титана, порошковая металлургия, высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее изостатическое прессование (ГИП), механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

Для цитирования: Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В., Басков Ф.А., Левашов Е.А. Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методом горячего изостатического прессования СВС-порошка. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):54–65.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65>

Influence of partial titanium substitution by its hydride on structure and mechanical properties of TNM-B1 heat-resistant alloy, obtained by SHS powder hot isostatic pressing

G.M. Markov¹, P.A. Loginov¹, N.V. Shvyndina¹, F.A. Baskov^{1,2}, E.A. Levashov¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

² JSC “Composite”

4 Pionerskaya Str., Moscow region, Korolev 141074, Russia

✉ Georgy M. Markov (markov.sci@gmail.com)

Abstract: This paper investigates the influence of partial substitution of titanium by its hydride on the microstructure and mechanical properties of TNM-B1 alloy obtained by powder metallurgy technology. The impact of the Ti:TiH₂ ratio in the reaction mixture and heat treatment modes on the microstructure and mechanical properties of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy, obtained using high-energy ball milling (HEBM), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and hot isostatic pressing (HIP) methods, has been examined. It was observed that a 10 % substitution of titanium with its hydride in the reaction mixtures reduces the oxygen content in SHS products from 1 % to 0.8 % due to the generation of a reducing atmosphere during the decomposition of TiH₂ in the combustion wave. When the Ti : TiH₂ ratio is 90 : 10, highest mechanical properties of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy were achieved: a compressive strength (σ_0) of 1200±15 MPa and a yield strength (YS) of 1030±25 MPa. An increase in the proportion of TiH₂ results in a higher content of oxygen impurity, leading to the formation of Al₂O₃, which reduces the strength and ductility of the material. With additional heat treatment of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy, the globular structure transforms into a partially lamellar one, leading to an increase in σ_0 by 50–300 MPa, depending on the TiH₂ content. This attributed to a decrease in the average grain size and a reduction in dislocation mobility during deformation.

Keywords: titanium alloys, titanium hydride, powder metallurgy, high energy machining (HEBM), self-propagating high temperature synthesis (SHS), hot isostatic pressing (HIP), mechanical properties.

Acknowledgments: This work received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 0718-2020-0034).

For citation: Markov G.M., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Baskov F.A., Levashov E.A. Influence of partial titanium substitution by its hydride on structure and mechanical properties of TNM-B1 heat-resistant alloy, obtained by SHS powder hot isostatic pressing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):54–65. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65>

Введение

Жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов TiAl/Ti₃Al представляют самостоятельный класс материалов, главной особенностью которых являются высокая прочность при повышенных температурах и жаростойкость. Такие сплавы используются в двигателестроении, где требуются материалы, способные длительное время выдерживать нагрузки в условиях высоких температур [1]. Благодаря низкой плотности (3,9–4,2 г/см³) они обладают более высокой удельной прочностью по сравнению с никелевыми суперсплавами. В совокупности с высоким сопротивлением ползучести это делает их перспективными для использования в качестве материала лопаток турбин низкого давления [2; 3].

Большинство промышленных сплавов на основе TiAl/Ti₃Al содержат от 43 до 48 ат.% алюминия. Оптимальная его концентрация зависит от содержания легирующих добавок, смешивающих положение фазовых областей γ и $\alpha + \gamma$ на диаграмме Ti–Al. На текущий момент разработано несколько поколений сплавов на основе алюминидов титана [4]. К 1-му поколению относятся сплав Ti–48Al–2Cr–2Nb, известный как GE4822, а также низколегированные аналоги Ti–47Al–2Cr–2Nb и Ti–48Al–2Cr–2Mn [4; 5]. Усложнение системы легирования при использовании V, Zr, W, Ta, Mn и других элементов привело к созданию сплавов 2-го поколения [6]. Сплавы 3-го поколения на данный момент являются самыми совершенными в семей-

стве материалов на основе TiAl. Их особенностью является высокое содержание ниобия и молибдена, а также наличие бора, а основной структурной составляющей — эвтектоидные колонии $\alpha_2 + \gamma$ [7; 8].

Традиционными способами получения интерметаллидных сплавов на основе TiAl считаются литейные технологии, например вакуумное индукционное плавление [9]. Конкуренцию им составляют методы порошковой металлургии [10], к которым относятся аддитивные технологии, позволяющие изготавливать из порошка изделия со сложной геометрией [11], а также комбинация методов высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) элементных порошковых смесей, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего изостатического прессования (ГИП) [12–14]. Основными преимуществами последнего подхода являются получение материалов с гомогенной мелкозернистой структурой и подавление образования β -фазы, свойственной для высокониобиевых сплавов, которая при неоднородном распределении снижает сопротивление ползучести и высокотемпературную прочность [15].

В многокомпонентных сплавах характер распределения элементов может быть неравномерным из-за их слабой растворимости. Применение ВЭМО может решить данную проблему благодаря повышению однородности распределения элементов в реакционной смеси, а также увеличению реакционной способности шихты, что благоприятно влияет на степень превращения при СВС [14].

Процесс СВС может быть реализован в режиме послыйного горения в результате локального теплового инициирования [16; 17] либо в режиме объемного горения (теплового взрыва) [6]. Этот метод широко применяется для получения интерметаллидных материалов, в том числе алюминидов титана [13; 18].

Особенностями процессов получения интерметаллидных сплавов методами порошковой металлургии являются повышенное содержание примесного кислорода и микроструктурная неоднородность. Это приводит к снижению высокотемпературных прочностных характеристик [19; 20]. Одним из решений данной проблемы может быть частичная замена металлического титана в порошковой реакционной смеси на его гидрид (TiH_2). Он легко измельчается в планетарной центробежной мельнице из-за высокой хрупкости [19], равномерно распределяется в ви-

де отдельных нерастворимых в матрице частиц [20] и разлагается до металлического титана при относительно низких температурах (400–750 °C) [21]. Сплавы на основе TiAl с TiH_2 не получают по традиционной технологии литья, поскольку гидрид титана способствует активному порообразованию в ходе разложения и сопутствующему выделению газов. Однако в порошковой технологии, благодаря стадийности и гибкости режимов консолидации, применение TiH_2 представляет интерес. При этом важно определить оптимальное соотношение Ti : TiH_2 в реакционной смеси с точки зрения состава примесного кислорода, микроструктуры и механических свойств консолидированных и термообработанных образцов.

Целью данной работы являлось изучение влияния частичного замещения титана его гидридом на микроструктуру и механические свойства порошкового сплава TNM-B1.

Материалы и методы

Исходные материалы

В работе использовали следующие порошковые материалы отечественного производства:

- титан марки ПТОМ-1 (АО «Полема», размер частиц $d = 40$ мкм);
- порошок TiH_2 , полученный гидрированием губчатого титана (ЗАО «Плазмотерм», $d \sim 12$ мкм);
- алюминий ПА-4 (АО «Полема», $d \sim 10$ мкм);
- ниобий НБП-3а (ООО «ГК «СММ», $d < 40$ мкм);
- молибден ПМ-99.95 (АО «Полема», $d = 5$ мкм);
- бор марки В-99А (ООО «НПК «ЕРМАКХИМ», $d \sim 0,2$ мкм);
- нанопорошок оксида иттрия (ЗАО «Плазмотерм», $d \sim 20 \div 100$ нм).

Данные компоненты зашихтовывали в соотношении, необходимом для получения известного сплава TNM-B1 3-го поколения на основе TiAl [13, 14] (далее в тексте он будет упоминаться как TNM-B1+1% Y_2O_3). Соотношение Ti : TiH_2 в смеси варьировали следующим образом (мас.%): 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30 и 60 : 40.

Высокоэнергетическая механическая обработка

Порошковые смеси готовили в 2 этапа. На первом — порошки Ti, TiH_2 , Nb, Mo, B и Y_2O_3 смешивали в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) Активатор-4М (ООО «Машиностроитель-

ный завод «Активатор», Россия) при частоте вращения барабанов 694 об/мин и продолжительности 10 мин. Соотношение масс материала и шаров составляло 1 : 15. Барабаны заполняли аргоном для защиты смеси от окисления. Далее в полученную после ВЭМО лигатуру Ti/TiH₂—Nb—Mo—B—Y₂O₃ добавляли алюминий и смешивали с помощью шаровой вращающейся мельницы в течение 2 ч, при этом соотношение масс компонентов смеси и размольных тел составило 1 : 10. Использование этого смесителя на втором этапе обусловлено необходимостью предотвращения окисления и налипания пластичного алюминия на стенки барабанов и размольные тела.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Брикетируемые порошковые смеси после ВЭМО помещали в трубчатую печь путем проталкивания лодочки с брикетами в горячую зону, разогретую до 900 °С, для инициирования процесса СВС в режиме теплового взрыва в атмосфере аргона. После СВС проводили отжиг в печи продолжительностью 30 мин при той же температуре для гомогенизации химического состава продуктов синтеза. После спекания СВС-заготовки измельчали с помощью щековой дробилки и ПЦМ для получения порошка с размером частиц менее 100 мкм. Целевую фракцию выделяли с применением ситовой классификации.

Горячее изостатическое прессование

Полученный порошок консолидировали методом ГИП с использованием газостатического экструдера HIRP10/26—200 (ABRA AG, Швейцария). Предварительно формообразующие заготовки — цилиндрические титановые капсулы — отжигали в вакууме при $t = 1030$ °С в течение 1 ч для удаления газовых примесей. Процесс ГИП проводили при температуре 1250 °С и давлении 160 МПа с использованием аргона в качестве среды, передающей давление. Термообработку (ТО) образцов, консолидированных методом ГИП, осуществляли в течение 2 ч при $t = 1380$ °С в вакуумной печи Термионик Т1 (ООО «Термионика», Россия).

Методики исследований структуры и механических свойств

Порошковые материалы и компактные образцы исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием диф-

рактометра D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при CuK_α-излучении в диапазоне углов дифракции $2\theta = 20^\circ \div 100^\circ$ с экспозицией 0,6 с.

Микроструктуру порошковых и консолидированных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400 N («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой NORAN для энергодисперсионного анализа. Содержание кислорода в смесях после каждой технологической операции измеряли методом сжигания материала в инертной атмосфере на приборе TC-600 («Лесо», США) в соответствии с ASTM E1019-18. Механические испытания проводили по схеме одноосного сжатия на цилиндрических образцах ($\varnothing 6 \times 9,0$ мм) со скоростью деформации $\sim 0,001$ с⁻¹ на универсальной испытательной машине LF-100 кН («Walter + Bai AG», Швейцария).

Результаты и их обсуждение

Высокоэнергетическая механическая обработка

На рис. 1 представлены микроструктуры порошков с различным соотношением Ti : TiH₂, полученных методом ВЭМО. Основу порошковых агломератов, сформированных в процессе обработки за счет протекания процессов интенсивной пластической деформации, составляют титан и его гидрид. Основные компоненты располагаются в виде чередующихся слоев толщиной до 3 мкм (рис. 1, д). С ростом содержания TiH₂ увеличивается степень их агломерации в крупные частицы. Легирующие компоненты Nb и Mo равномерно распределены внутри частиц в виде тонких прослоек, что позволит увеличить скорость их растворения в матрице на основе γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al в процессе СВС [13].

На рентгенограммах, снятых с лигатуры сразу после ВЭМО, присутствуют только пики фаз, соответствующие исходным порошковым материалам α -Ti, TiH₂, Nb и Mo (рис. 2). Интенсивность пиков TiH₂ увеличивается пропорционально доле гидрида в лигатуре, что указывает на его сохранение в процессе ВЭМО и отсутствие разложения на металлический титан и водород. Ниобий и молибден, имеющие ОЦК-тип решетки с пространственной группой *Im3m*, представлены в гранулах в виде самостоятельных фаз, что можно объяснить слабой растворимостью этих компонентов в титане (ГПУ-решетка) из-за различий в кристаллическом строении, а также высокой твердости и низкой пластичности.

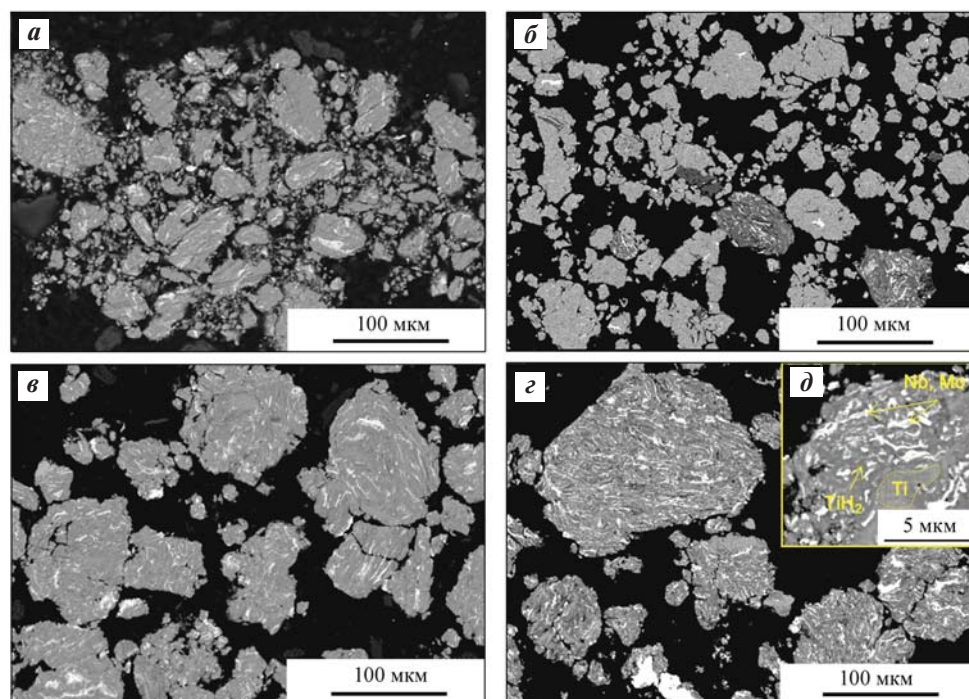


Рис. 1. Структура порошковых частиц $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-B-Y}_2\text{O}_3$ после ВЭМО

TiH_2 , мас. %: 10 (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г, д)

Fig. 1. Structure of $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-B-Y}_2\text{O}_3$ powder particles after HEBM

TiH_2 , wt. %: 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d, e)

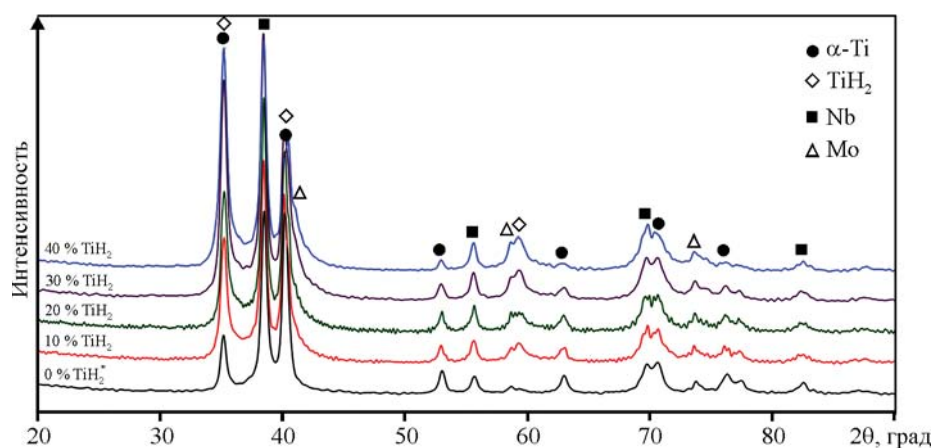


Рис. 2. Рентгенограммы лигатур $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-B-Y}_2\text{O}_3$ после ВЭМО

(на основе материалов, опубликованных в работе [13])

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-B-Y}_2\text{O}_3$ powders after HEBM

(0% TiH_2 XRD pattern based on the data published in [13])

Исследование продуктов синтеза и их консолидация методом горячего изостатического прессования

После дошихтовки лигатур $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-B-Y}_2\text{O}_3$ алюминием и проведения синтезов в режиме теплового взрыва были получены СВС-спеки и

исследованы их микроструктура и фазовый состав. Выявлено, что образцы после СВС обладают однородной микроструктурой с локальными участками, обогащенными легирующими компонентами Nb и Mo, как показано на рис. 3. Непрореагировавших частиц Ti и Al не обнаружено. С увеличением концентрации TiH_2 в исходной смеси наблюдается

уменьшение размера зерен в продуктах синтеза, что вызвано интенсивным выделением водорода и, как следствие, нарушением целостности брикетов и большей пористостью СВС-спека.

Согласно данным РФА (рис. 4) полученный СВС-порошок состоит из 78 % γ -TiAl ($P4/mmm$), 19 % α_2 -Ti₃Al ($P63/mmc$) и 3 % твердого раствора (Nb) ($Im-3m$). Отсутствие пиков TiH₂ свидетельствует о том, что в процессе СВС данная фаза

полностью разложилась, а сформировавшийся металлический титан прореагировал с алюминием. Образование фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al протекает по механизму реакционной диффузии. На начальном этапе происходит плавление алюминия, который расплавляется и растекается по поверхности титана, что сопровождается формированием фазы TiAl₃. По мере исчезновения жидкой фазы и активации диффузионного взаимодействия между

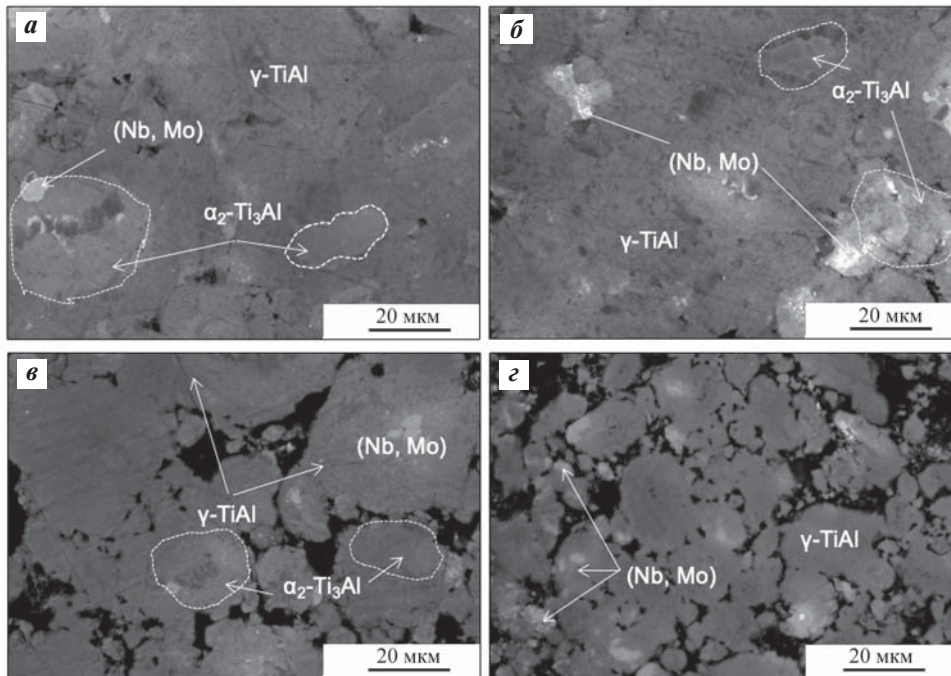


Рис. 3. Структура СВС-спеков, полученных из реакционных смесей с добавлением TiH₂ TiH₂, мас. %: 10 (а), 20 (б), 30 (в), 40 (г)

Fig. 3. SHS-sintered samples' structure after the addition of TiH₂ to the reaction mixtures

TiH₂, wt. %: 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d)

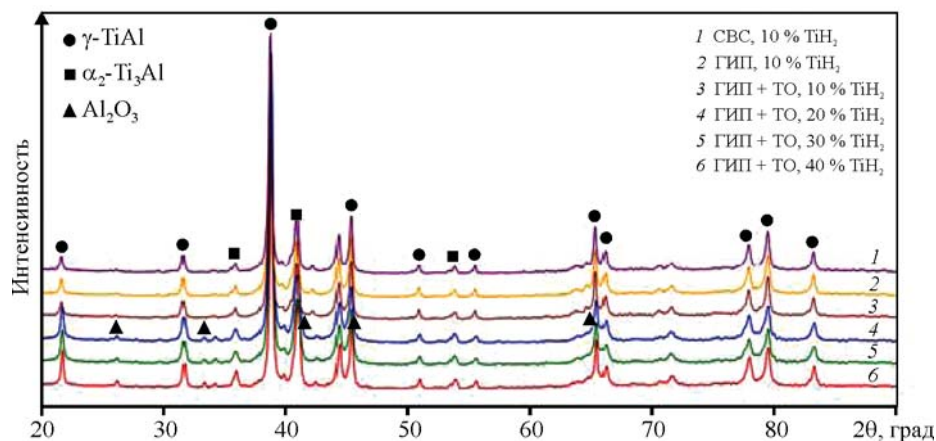


Рис. 4. Рентгенограммы сплава с различным содержанием TiH₂ после СВС, ГИП и ГИП + ТО

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of alloy with varying TiH₂ content after SHS, HIP and HIP + HT

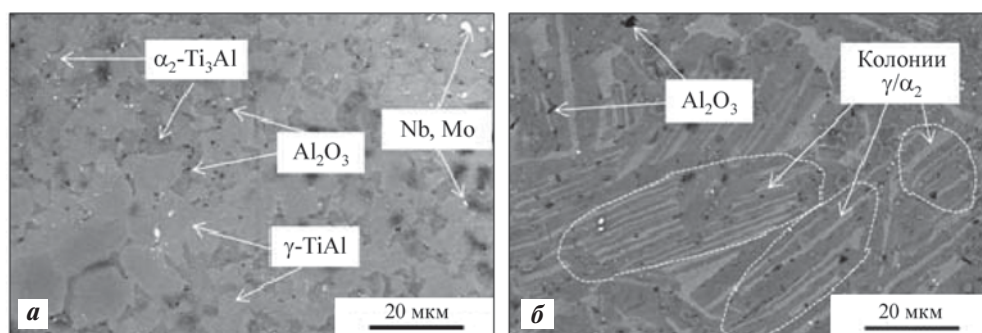


Рис. 5. Структура сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ с 10 % TiH₂ после ГИП (а) и ГИП + ТО (б)

Fig. 5. Structure of the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy with 10% TiH₂ after HIP (a) and HIP + HT (b)

Ti и TiAl₃ образуются интерметаллиды по схеме TiAl₂ → TiAl → Ti₃Al [24–26]. Полученные методом СВС порошковые частицы обладают микроградиентной структурой на основе фаз α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl (см. рис. 3).

Компактные образцы сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ были получены методом ГИП. Для формирования ламеллярной микроструктуры сплавы после ГИП дополнительно подвергали ТО. Полученные микроструктуры сплава приведены на рис. 5. Для образца после ГИП характерна мелкозернистая глобулярная структура, унаследованная из СВС-порошков, с основными структурными составляющими в виде фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al. На СЭМ-изображениях можно также обнаружить мелкие частицы оксида алюминия, однако их концентрация в сплаве с 10 % TiH₂ незначительна. На рентгенограммах видно, что интенсивность пиков, соответствующих фазе Al₂O₃, растет в образцах с добавлением 20 % TiH₂ и выше.

Термообработка сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ позволила трансформировать его структуру из глобулярной в частично ламеллярную. В процессе нагрева до 1380 °С сплав переходит из двухфазной области (α + γ) фазовой диаграммы в однофазную (α -Ti), где фаза γ -TiAl растворяется и насыщается алюминием. При охлаждении сплава ниже температуры эвтектидного превращения α -фаза распадается на чередующиеся дисперсные ламели γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al, объединенные в колонии, между которыми остается небольшая часть равноосных зерен фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al.

Структура и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО

Микроструктуры образцов сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО, отличающихся содержанием TiH₂ в исходных порошках, приведе-

ны на рис. 6. Сплавы характеризуются наличием фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al с равноосным и ламеллярным строениями соответственно, а также небольшим количеством дисперсных частиц твердого раствора (Nb, Mo). С увеличением количества TiH₂ в исходных порошковых смесях наблюдается тенденция к появлению и росту содержания Al₂O₃, представленного в виде дисперсных частиц, располагающихся по границам крупных зерен γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al.

Для установления причин образования Al₂O₃ в составах с высокой концентрацией TiH₂ в качестве прекурсора были проанализированы содержания кислорода и азота после каждой технологической операции (ВЭМО, СВС и ГИП). В качестве контрольных образцов в данном эксперименте использовались порошковые смеси, СВС-продукты и консолидированные образцы, при получении которых в качестве исходного материала применяли только металлический титан.

Установлено, что концентрация кислорода после ВЭМО слабо зависит от содержания TiH₂ и составляет 0,67, 0,57, 0,59, 0,68 и 0,65 %, а концентрация азота — 0,049, 0,039, 0,043, 0,046 и 0,052 % для составов с 0, 10, 20, 30 и 40 % TiH₂ соответственно. Наибольший прирост примесного кислорода зафиксирован на стадии СВС — от 0,8 до 2,8 % (рис. 7). Далее после ГИП количество газовых примесей практически не изменилось.

С точки зрения химической чистоты сплавов оптимальным соотношением Ti:TiH₂ является 90:10 (рис. 7). Экстремальный характер зависимости содержания примесного кислорода от количества TiH₂ в исходной шихте может объясняться двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, наличие в шихте TiH₂ обеспечивает локальное создание восстановительной атмосферы благодаря выделению водорода в процессе

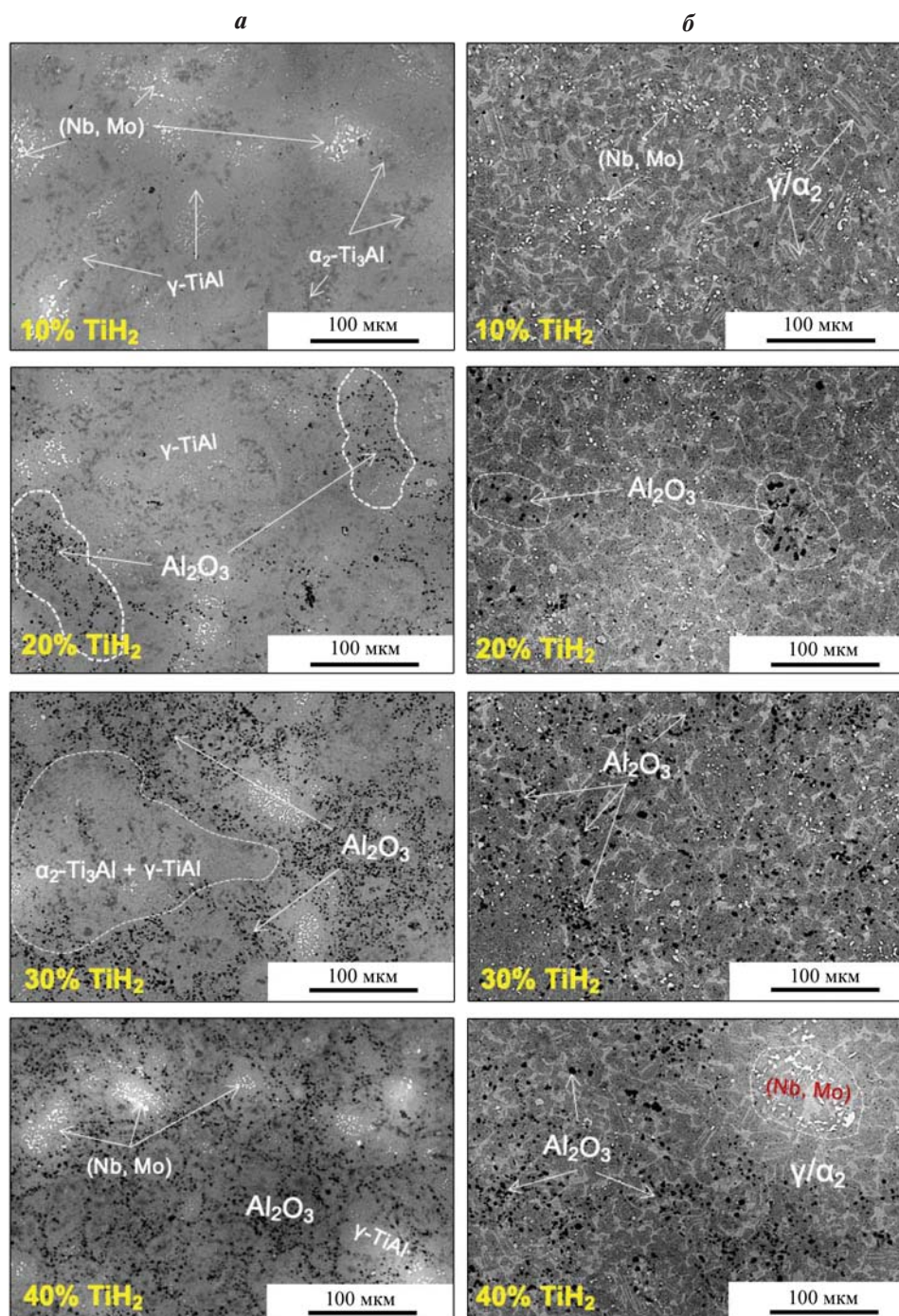


Рис. 6. Структура сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП (а) и ГИП + ТО (б)

Fig. 6. Structure of the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy after HIP (а) and HIP + HT (б)

его разложения при СВС. С другой стороны, как было показано выше, избыточное газовыделение приводит к повышению остаточной пористости в СВС-спеках, увеличению удельной поверхности продуктов синтеза и адсорбции кислорода.

Влияние содержания TiH₂ в реакционных смесях на механические свойства сплавов после ГИП и ГИП + ТО оценивали по диаграммам де-

формации «истинное напряжение сжатия — логарифмическая деформация» (рис. 8). Результаты испытаний (см. таблицу) показали, что максимальным уровнем прочностных свойств обладал сплав, при изготовлении которого соотношение Ti : TiH₂ составляло 90 : 10: $\sigma_b = 1200 \pm 15$ МПа и $\sigma_{0,2} = 1030 \pm 25$ МПа. Снижение прочности и хрупкий характер разрушения образцов с более высоким

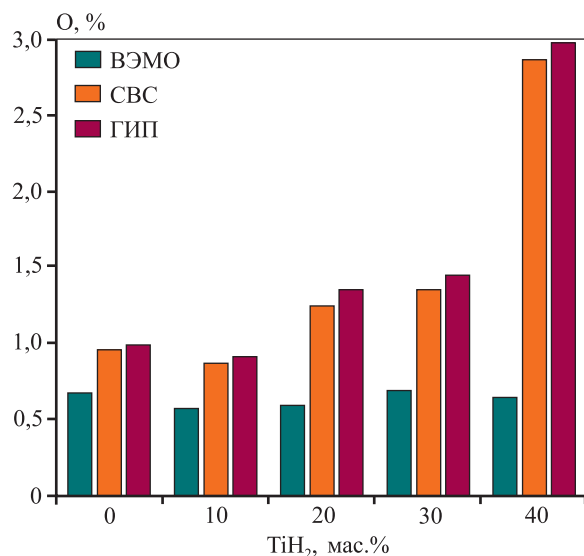


Рис. 7. Содержание примесного кислорода в сплаве TNM-B1+1%Y₂O₃ с различным соотношением Ti : TiH₂ после ВЭМО, СВС и ГИП

Fig. 7. Content of oxygen impurity in the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy with Ti : TiH₂ varying ratios after HEBM, SHS, and HIP

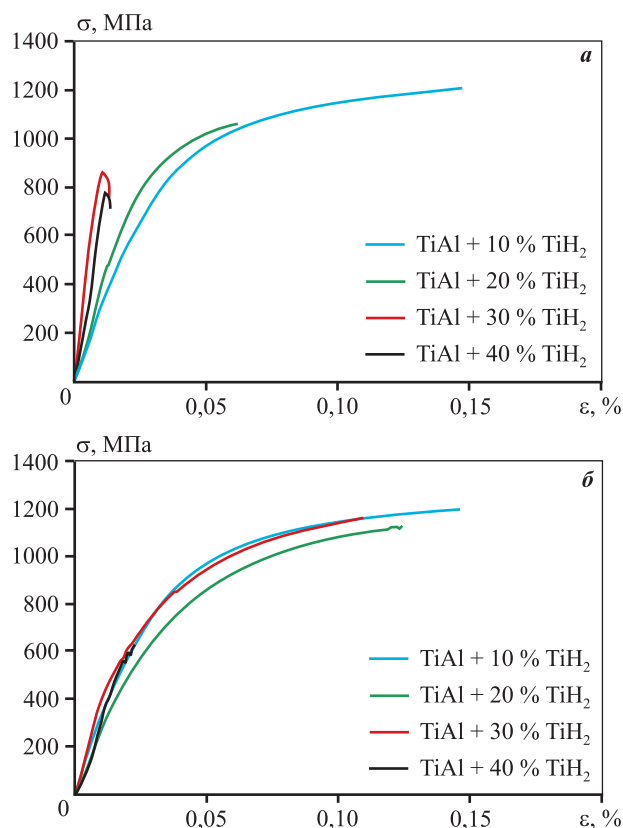


Рис. 8. Диаграммы логарифмической деформации при сжатии для полученного из СВС-порошков сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП (а) и ГИП + ТО (б)

Fig. 8. Stress-strain diagrams for the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy obtained from SHS powders after HIP (а) and HIP + HT (б)

Механические свойства компактных образцов сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО

Mechanical properties of the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy compact samples following HIP and HIP + HT

Обработка	Содержание TiH ₂ , мас. %	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	ε, %
ГИП	10	1200±15	1030±25	0,010
	20	1053±50	953±20	0,009
	30	830±45	—	0,007
	40	742±32	—	0,006
ГИП + ТО	10	1253±15	1090±30	0,010
	20	1122±55	988±25	0,009
	30	1165±58	995±15	0,010
	40	630±25	—	0,005

содержанием TiH₂ вызван разупрочняющим действием частиц Al₂O₃.

В сплавах TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП + ТО наблюдается рост прочности и сопротивления пластической деформации. Это обусловлено особенностями микроструктуры. Благодаря частично ламеллярному характеру строения средний размер зерен и ламелей внутри колоний уменьшается с 2,5 до 0,3 мкм, что приводит к уменьшению средней длины свободного пробега дислокаций при деформации. В этом случае самой высокой прочностью также характеризовался сплав, в котором титан на 10 % был замещен его гидридом: σ_в = 1253±15 МПа и σ_{0,2} = 1090±30 МПа.

Исследованные сплавы TNM-B1+1%Y₂O₃ с глобулярной и частично ламеллярной микроструктурами по уровню прочности превосходили как классический сплав 4822 [2], так и более сложнолегированные аналоги Ti—46Al—4Nb—1Mo и Ti—45Al—8,5Nb—0,2W—0,2B [27; 28].

Выводы

1. Исследовано влияние соотношения Ti : TiH₂ в реакционной смеси, а также термообработки на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃, полученного с использованием методов ВЭМО, СВС и ГИП. 10 %-ное замещение титана его гидридом в реакционных смесях позволило уменьшить содержание кислорода в СВС-продуктах с 1,0 до 0,8 %, что объясняется созданием восстановительной атмосферы при разложении TiH₂ в волне горения.

2. При соотношении $Ti : TiH_2 = 90 : 10$ достигаются максимальные прочностные свойства сплава $Ti-1\%Y_2O_3$ при сжатии: $\sigma_B = 1200 \pm 15$ МПа и $\sigma_{0.2} = 1030 \pm 25$ МПа. Однако с ростом доли TiH_2 растет содержание примесного кислорода, что приводит к образованию Al_2O_3 , снижающего прочность и пластичность материала.

3. Термообработка ГИП-образцов из сплава $Ti-1\%Y_2O_3$ преобразует глобулярную структуру сплава в частично ламеллярную, что увеличило σ_B на 50–300 МПа в зависимости от содержания TiH_2 . Данный эффект обусловлен уменьшением среднего размера зерен и снижением подвижности дислокаций при деформации.

Список литературы/References

1. Burtscher M., Klein T., Lindemann J., Lehmann O., Fellmann H., Güther V., Clemens H., Mayer S. An advanced TiAl alloy for high-performance racing applications. *Materials*. 2020;13(21):4720. <https://doi.org/10.3390/ma13214720>
2. Зайцев А.А., Капланский Ю.Ю., Сентюрина Ж.А., Левашов Е.А., Касимцев А.В., Погожев Ю.С., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Мальяров А.В. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Ч. 2. Исследование процессов формования и спекания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016;(1):50–62. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-50-62>
Zaitsev A.A., Kaplanskii Y.Y., Sentyurina Z.A., Levashov E.A., Kasimtshev A.V., Pogozhev Y.S., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound: Pt. 2. Investigation into forming and sintering processes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57:113–123. <https://doi.org/10.3103/S1067821216020139>
3. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Мальяров А.В., Зайцев А.А., Сентюрина Ж.А., Капланский Ю.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Ч. 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава $Ti-47Al-2Nb-2Cr$ и его свойства. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015;(4):63–68. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-63-68>
Kasimtshev A.V., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V., Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound. Pt. 1: Calcium-hydride fabrication technology of the $Ti-47Al-2Nb-2Cr$ powder alloy and its properties. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2015;56:548–554. <https://doi.org/10.3103/S1067821215050065>
4. Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Materials at High Temperatures*. 2016;33(4-5):549–559. <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1183068>
5. Rittinghaus S.K., Zielinski J. Influence of process conditions on the local solidification and microstructure during laser metal deposition of an intermetallic TiAl alloy (GE4822). *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 2021;52:1106–1116. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06139-2>
6. Ostrovskaya O., Badini C., Deambrosis S.M., Miorin E., Biamino S., Padovano E. Protection from oxidation of second and third generation TiAl intermetallic alloys by magnetron sputtering deposition of a TiAl/TiAlN coating. *Materials & Design*. 2021;208:109905. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109905>
7. Abdoshahi N., Dehghani M., Hatzenbichler L., Spoerk-Erdely P., Ruban A.V., Musi M., Mayer S., Spitaler J., Holec D. Structural stability and mechanical properties of TiAl + Mo alloys: A comprehensive ab initio study. *Acta Materialia*. 2021; 221:117427. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117427>
8. Польшкин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана. *Технология легких сплавов*. 2010;2:5–15. <https://cyberleninka.ru/article/n/intermetallidy-na-osnove-titana-1> (дата обращения 28.09.2023)
Pol'kin I.S., Grebenyuk O.N., Salenkov V.S. Intermetallic compounds based on titanium. *Tekhnologiya legkikh spлавov*. 2010;2:5–15. (In Russ.).
9. Kamyshnykova K., Lapin J. Vacuum induction melting and solidification of TiAl-based alloy in graphite crucibles. *Vacuum*. 2018;154:218–226. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.05.017>
10. Siheng G., Xianjuan D., Xuan X., Yong X. Effect of ball milling speed and sintering temperature on microstructure and properties of TiAl alloy prepared by powder metallurgy. *Procedia Manufacturing*. 2020;50:355–361. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.08.066>
11. Knörlein J., Franke M.M., Schloffer M., Berger T., Körner C. Microstructure and mechanical properties of additively manufactured γ -TiAl with dual microstructure. *Intermetallics*. 2023;161:107978. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107978>
12. Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys. *Intermetallics*. 2006;14(10-11):1114–1122. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.10.019>
13. Loginov P.A., Kaplanskii Y.Y., Markov G.M., Patsera E.I., Vorotilo K.V., Korotitskiy A.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Structural and mechanical properties of

- Ti—Al—Nb—Mo—B alloy produced from the SHS powder subjected to high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;814:141153. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141153>
14. Taguchi K., Ayada M., Ishihara K.N., Shingu P.H. Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudoHIP-SHS route. *Intermetallics*. 1995;3(2):91–98. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)92673-N](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92673-N)
 15. Aguilar J., Schievenbusch A., Kättlitz O. Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades—Process engineering and parameter analysis. *Intermetallics*. 2011;19(6):757–761. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.014>
 16. Lagos M.A., Agote I. SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution. *Intermetallics*. 2013;36:51–56. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.006>
 17. Бусурина М.Л., Умаров Л.М., Ковалев И.Д., Сачкова Н.В., Бусурин С.М., Вадченко С.Г., Сычев А.Е. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ti—Al—Nb в режиме теплового взрыва. *Физика горения и взрыва*. 2016;52(6):44–50. <https://doi.org/10.1134/S0010508216060058>
Busurina M.L., Umarov L.M., Kovalev I.D., Sachkova N.V., Busurin S.M., Vadchenko S.G., Sychev A.E. Features of structure and phase formation in the Ti—Al—Nb system in the thermal explosion mode. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016;52(6): 659–664. <https://doi.org/10.15372/FGV20160605>
 18. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Combustion behavior of nanocomposite energetic materials. *Energetic Nanomaterials*. 2016;163–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00008-8>
 19. Rak Z.S., Walter J. Porous titanium foil by tape casting technique. *Journal of materials processing technology*. 2006;175(1-3):358–363. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.066>
 20. Bidaux J.E., García-Gómez J., Hamdan H., Zufferey D., Rodríguez-Arbaizar M., Girard H., Carreno-Morelli E. Tape casting of porous titanium thin sheets from titanium hydride. In: *Proceedings of the Euro PM2011 Congress & Exhibition*. (Barcelona, Spain. 9–12 October 2011). 2011. P. 2.
 21. Samal S., Cho S., Park D.W., Kim H. Thermal characterization of titanium hydride in thermal oxidation process. *Thermochimica Acta*. 2012;542:46–51. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.010>
 22. Peillon N., Fruhauf J.B., Gourdet S., Feraille J., Saurier S., Desrayaud C. Effect of TiH₂ in the preparation of MMC Ti based with TiC reinforcement. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 619:157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.014>
 23. Azevedo C.R.F., Rodrigues D., Neto F.B. Ti—Al—V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;353(1-2):217–227. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01297-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01297-5)
 24. Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Бодян А.Г., Левашов Е.А. Получение субмикронного порошка на основе TiAl в режиме теплового взрыва. *Цветные металлы*. 2017;2:68–73. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.02.11>
Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Bodyan A.G., Levashov E.A. Preparation of submicron TiAl-based powder in thermal explosion mode. *Tsvetnye metally*. 2017;2:68–73. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.02.11>
 25. Xu W.C., Huang K., Wu S.F., Zong Y.Y., Shan D.B. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of β -containing TiAl alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017;27(4):820–828. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60094-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60094-3)
 26. Pan Y., Lu X., Liu C., Hui T., Zhang C., Qu X. Sintering densification, microstructure and mechanical properties of Sn-doped high Nb-containing TiAl alloys fabricated by pressureless sintering. *Intermetallics*. 2020;125:106891. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106891>
 27. Li Z., Luo L., Su Y., Wang B., Wang L., Liu T., Yao M., Liu C., Guo J., Fu H. A high-withdrawing-rate method to control the orientation of ($\gamma + \alpha_2$) lamellar structure in a β -solidifying γ -TiAl-based alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;857:144078. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144078>
 28. Qiang F., Kou H., Tang B., Song L., Li J. Effect of cooling rate on microstructure evolution of Ti—45Al—8.5—Nb0.2—W0.2—B0.02—Y alloy during multi-step heat treatment. *Materials Characterization*. 2018;145:210–217. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.031>

Информация об авторах

Георгий Михайлович Марков — мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСИС–ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС».

<https://orcid.org/0000-0001-7285-7888>

E-mail: markov.sci@gmail.com

Павел Александрович Логинов — к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Наталья Владимировна Швындина — вед. инженер НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-4662-544X>

E-mail: natali19-03@list.ru

Федор Алексеевич Басков — к.т.н., науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН, начальник сектора АО «Композит».

<https://orcid.org/0000-0001-6238-4378>

E-mail: baskov_fa@mail.ru

Евгений Александрович Левашов — д.т.н., проф., академик РАЕН, академик Всемирной академии керамики, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСИС», директор НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the authors

Georgy M. Markov — Junior Research Scientist of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of Scientific Educational Center of Self Propagating High-Temperature Synthesis (SEC SHS), MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) “MISIS”.

<https://orcid.org/0000-0001-7285-7888>

E-mail: markov.sci@gmail.com

Pavel A. Loginov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of SEC SHS, MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Nataliya V. Shvyndina — Leading Engineer of SEC SHS, MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-4662-544X>

E-mail: natali19-03@list.ru

Fedor A. Baskov — Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the “In situ Diagnostics of Structural Transformations” Laboratory of SEC SHS, MISIS–ISMAN, Head of Sector, JSC “Composit”.

<https://orcid.org/0000-0001-6238-4378>

E-mail: baskov_fa@mail.ru

Evgeny A. Levashov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Full Member of Russian Academy of Natural Science, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, NUST “MISIS”, Head of SEC SHS, MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>

E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов

Г.М. Марков — определение цели работы, подготовка исходных материалов, проведение экспериментов, написание текста статьи.

П.А. Логинов — определение цели работы, участие в обсуждении результатов, проведение обзора и редактирование статьи.

Н.В. Швындина — проведение микроскопических исследований, участие в обсуждении результатов.

Ф.А. Басков — проведение компактирования образцов, участие в обсуждении результатов.

Е.А. Левашов — концептуализация и проверка статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

Georgy M. Markov — formulated the research purpose, prepared initial materials, conducted experiments, and wrote the manuscript.

Pavel A. Loginov — formulated the research purpose, participated in result discussions, and reviewed and edited the article.

Natalia V. Shvyndina — conducted microscopy examinations and participated in result discussions.

Fedor A. Baskov — carried out sample compaction and participated in result discussions.

Evgeniy A. Levashov — contributed to the conceptualization and supervised the article, participated in result discussions.

Статья поступила в редакцию 28.09.2023, доработана 11.10.2023, подписана в печать 13.10.2023

The article was submitted 28.09.2023, revised 11.10.2023, accepted for publication 13.10.2023

УДК 669.017:669.3 + 621.721.1

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-66-83>

Научная статья

Research article



Восстановление стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок из хромоциркониевой бронзы методом многопроходной сварки трением с перемешиванием

А.В. Макаров¹, Н.В. Лежнин¹, А.Б. Котельников², А.А. Вопнерук², Ю.С. Коробов^{1,3},
А.И. Валиуллин¹, Е.Г. Волкова¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН
Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

² ЗАО «НПП «Машпром»
Россия, 620143, г. Екатеринбург, ул. Краснознамённая, 5

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Алексей Викторович Макаров (av-mak@yandex.ru)

Аннотация: Разработана и практически реализована инновационная технология восстановительного ремонта и производства новых стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с износостойкими композиционными покрытиями, значительно (до 20 раз) превосходящих ресурс импортных стенок с гальваническими покрытиями. Однако нерешенной остается актуальная задача восстановления медных стенок (плит) кристаллизаторов после достижения ими минимально допустимой толщины. Целью работы являлось исследование возможности восстановления плиты из дисперсионно-твердеющей хромоциркониевой бронзы марки БрХЦр этим же материалом с использованием сварки трением с перемешиванием (СТП), изучение структуры, качества и твердости сварного соединения, а также влияния на его структуру и твердость термической обработки (закалки и старения). С применением многопроходной плоскостной СТП вращающимся инструментом из жаропрочного сплава при наложении (частичном перекрытии) последовательных дорожек получено сварное соединение толщиной ~5 мм без критичных дефектов сплошности (трещин, пор). В восстановленном способом СТП слое бронзы обнаружено разупрочнение до 85–105 HV1 по сравнению с исходной твердостью бронзы в закаленном и состаренном состоянии плиты, бывшей в эксплуатации (116–126 HV1). Это связано с рекристаллизацией и перестариванием (укрупнением частиц хрома) в Cr–Zr-бронзе в результате нагрева ядра сварки (зоны перемешивания) до температур 600–700 °С. Отмеченное разупрочнение при СТП может быть эффективно устранено термической обработкой (закалкой с последующим старением), приводящей к повышению твердости до 120–150 HV1. Восстановление медных плит до первоначальной толщины прогрессивным экологичным методом СТП с последующим нанесением износостойких композиционных покрытий открывает перспективы практически бесконечного цикла эксплуатации кристаллизаторов и исключения потребности России в их импорте.

Ключевые слова: плита кристаллизатора, восстановительный ремонт, бронза, сварка трением с перемешиванием (СТП), твердость, структура, закалка, старение.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Структура», № 122021000033-2) и комплексного проекта «Разработка новых материалов и технологий для формирования покрытий, стойких в условиях абразивного и коррозионного изнашивания» УМНОЦ мирового уровня «Передовые производственные технологии и материалы». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Для цитирования: Макаров А.В., Лежнин Н.В., Котельников А.Б., Вопнерук А.А., Коробов Ю.С., Валиуллин А.И., Волкова Е.Г. Восстановление стенок кристаллизаторов машин непрерывного литья заготовок из хромоциркониевой бронзы методом многопроходной сварки трением с перемешиванием. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):66–83.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-66-83>

Restoration of continuous casting machine mold copper plates made of Cr–Zr bronze using multi-pass friction stir lap welding

A.V. Makarov¹, N.V. Lezhnin¹, A.B. Kotelnikov², A.A. Vopneruk², Yu.S. Korobov^{1,3}, A.I. Valiullin¹, E.G. Volkova¹

¹ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences
18 S. Kovalevskaya Str., Yekaterinburg 620108, Russia

² R&D Enterprise “Mashprom”
5 Krasnoznamennaya Str., Yekaterinburg 620143, Russia

³ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ Alexey V. Makarov (av-mak@yandex.ru)

Abstract: An innovative technology has been developed and implemented for the restoration and manufacturing of new mold copper plates for continuous casting machines (CCMs) using wear-resistant composite coatings. These copper plates significantly surpass the service life of imported copper plates featuring galvanic coatings, sometimes by up to 20 times. However, the pressing challenge of restoring the copper plates of molds once they have reached the minimum permissible thickness remains unresolved. This study aimed to explore the feasibility of restoring a plate composed of precipitation-hardening Cr–Zr bronze with the same material by employing friction stir lap welding (FSLW). The objectives were to examine the structure, quality, and hardness of the welded joint, alongside investigating the impact of heat treatment (quenching and aging). By utilizing multi-pass FSLW method with a rotating tool crafted from a heat-resistant alloy and overlapping (partially overlapping) successive passes, a welded joint with a thickness of ~5 mm was achieved, devoid of critical continuity flaws (cracks or voids). Within the bronze layer restored through FSW, a softening effect ranging from 85–105 HV1 was observed compared to the initial hardness of the bronze in its hardened and aged state while in service (116–126 HV1). This is attributed to recrystallization and overaging, specifically the coarsening of chromium particles within the Cr–Zr bronze due to the heating of the weld nugget (stir zone) to 600–700 °C. The observed softening effect during FSW can be effectively rectified through heat treatment involving dissolution of the hardening phases followed by aging, resulting in a hardness increase to approximately 120–150 HV1. The process of restoring copper plates to their original thickness via the progressive and environmentally friendly FSW method, followed by the subsequent application of wear-resistant composite coatings, presents the opportunity for an almost infinite operational cycle of molds. This advancement could potentially eradicate the necessity for Russia to rely on importing such molds copper plates.

Keywords: mold copper plate, restoration, bronze, friction stir lap welding (FSLW), hardness, structure, hardening, aging.

Acknowledgments: This research received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Research topic “Structure” No. 122021000033-2) and from the integrated project titled “Development of new materials and technologies for the formation of coatings resistant to abrasive and corrosive wear” (Ural Interregional Research and Education Center for Advanced Production Technologies and Materials). The work used equipment from the Shared Use Center “Testing Center for Nanotechnologies and Advanced Materials” (Institute of Physics and Mathematics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences).

For citation: Makarov A.V., Lezhnin N.V., Kotelnikov A.B., Vopneruk A.A., Korobov Yu.S., Valiullin A.I., Volkova E.G. Restoration of continuous casting machine mold copper plates made of Cr–Zr bronze using multi-pass friction stir lap welding. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):66–83. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-66-83>

Введение

Машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) (рис. 1, а) обеспечивают более 96 % мирового объема производства стали [1]. Основным технологическим узлом МНЛЗ является кристаллизатор, критичным расходным компонентом которого являются водоохлаждаемые стенки (плиты) из медных сплавов (рис. 1, б). Для уменьшения их износа при эксплуатации вследствие трения корочкой затвердевающей заготовки, теплового воздействия жидкого и затвердевающего металла, а также коррозийного износа стенок в нижней части кри-

сталлизатора [2] на рабочую поверхность стенок наносят защитные покрытия. Доля импортозависимости в применении стенок с защитным гальваническим покрытием на российских металлургических комбинатах, например в 2012 г., составляла 97 %. Это критично для национальной безопасности страны. Уход с российского рынка зарубежных производителей и поставщиков плит представляет реальную опасность для отечественной сталелитейной промышленности. В период с 1960–1970-х до 2000-х годов за счет совершенствования состава

гальванических покрытий средняя стойкость стенок возросла со 100 до 1000 плавов [1].

Однако применяемые в качестве защитных импортные гальванические покрытия обладают серьезными недостатками: низкой стойкостью из-за значительного износа (рис. 2, а) и появлением тепловых трещин в покрытии (рис. 2, б), а также высокой стоимостью и плохой экологичностью метода гальванизации.

В России объединенными усилиями специалистов ЗАО «НПП «Машпром», ИФМ УрО РАН, ИМАШ УрО РАН, УрФУ и некоторых металлургических предприятий разработана и практически применена инновационная технология восстановительного ремонта и производства новых стенок кристаллизаторов МНЛЗ с износостойкими композиционными покрытиями [1; 3] (рис. 3).

При создании новой отечественной технологии решен комплекс важных задач:

— разработаны металлокерамические порошковые смеси для износостойких покрытий на ос-

нове порошков системы легирования Ni—Cr с введением в состав карбидных (WC , Cr_3C_2 , SiC , TiC), боридных (CrB_2 , TiB_2) и металлических (Cr , Mo) соединений и создана уникальная технология роботизированного сверхзвукового газозвдутого напыления покрытий [1; 4];

— научно обоснована наибольшая эффективность применения композиционных покрытий с крупными упрочняющими фазами [5];

— создана технология термической обработки, обеспечивающая упрочнение медного сплава и повышение тепло- и износостойкости покрытия в результате реализации нового научного эффекта формирования при отжиге износостойкого каркаса из крупных карбидных и боридных частиц [6–9].

В ходе промышленных испытаний на металлургических предприятиях России (ПАО «ММК», АО «ЕВРАЗ НТМК», ПАО «Северсталь», ПАО «НЛМК», АО «ОМК-Сталь» и др.) установлено увеличение стойкости инновационных сте-

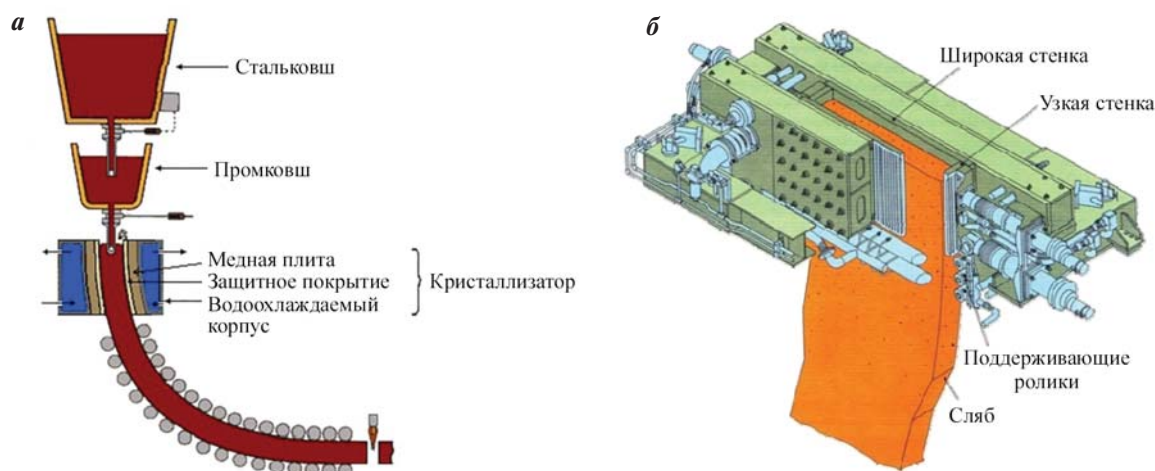


Рис. 1. Схема машины непрерывного литья заготовок (а) и конструкция кристаллизатора слябовой МНЛЗ (б)

Fig. 1. Schematic view of the slab continuous casting machine (CCM) (а) and mold design for the slab CCM (б)



Рис. 2. Дефекты гальванических покрытий: износ (а) и тепловые трещины (б)

Fig. 2. Electroplated coatings defects: wear (а) and heat cracks (б)

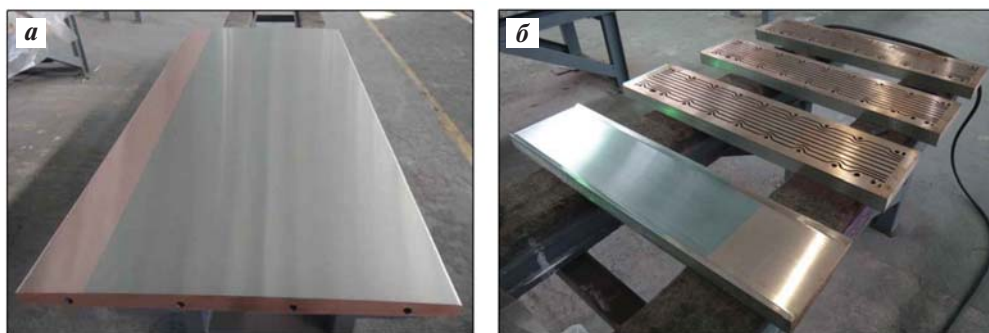


Рис. 3. Широкая (а) и узкие (б) стенки кристаллизатора слябовой МНЛЗ

Fig. 3. Slab CCM mold plates: wide (a) and narrow (b)

нок от 4 до 20 раз по сравнению с импортными аналогами с гальваническими покрытиями при одновременном повышении качества получаемых заготовок. Стойкость композиционных покрытий против изнашивания достигает 700 тыс. т разливаемой стали на одном межремонтном цикле. Реализованное в производственном комплексе НПП «Машпром» (г. Н. Тагил) производство кристаллизаторов [1] существенно превосходит гальваническое производство зарубежных компаний по экологичности, энерго- и ресурсоэффективности. Разработка полностью соответствует требованиям плана мероприятий Минпромторга России по импортозамещению в тяжелом машиностроении. В результате успешного применения технологии на основных металлургических предприятиях России доля зарубежных слябовых кристаллизаторов на отечественных металлургических комбинатах снижена до 40 % по состоянию на конец 2022 г.

Однако нерешенной остается актуальная задача восстановления медных стенок кристаллизаторов после достижения ими минимально допустимой толщины. Под износ и ремонты медной плиты закладываются 10–15 мм (рис. 4), после чего дорогостоящая плита с каналами охлаждения списывается в лом, поскольку уже не соответствует необходимым требованиям по механическим характеристикам.

Восстановление медных плит кристаллизаторов МНЛЗ в настоящее время осуществляется дуговой наплавкой неплавящимся электродом в инертных газах (рис. 5). Процесс показал низкую технологичность применительно к данному изделию из-за металлургических особенностей сварки этого материала. Медь и ее сплавы отличаются высокие теплопроводность, теплоемкость, коэффициент термического расширения, склонность к образованию горячих трещин и пор. При

этом в интервале $t = 250\div550$ °С у меди наблюдается провал прочности и пластичности [10]. Эти особенности обуславливают необходимость предварительного подогрева массивной плиты при дуговой наплавке, причем в достаточно узком интервале температур — порядка 350 ± 10 °С. В случае его превышения возрастает вероятность образования трещин, а при меньшем значении температуры подогрева — вероятность образования пор, оксидных включений и несплавлений. При дуговой наплавке массивной плиты сложно выдержать температуру в данном интервале, что приводит к кратному росту трудоемкости в сравнении с расчетом по объему наплавленного металла из-за необходимости постоянного подогрева плиты и трудозатрат на исправление брака, а также к нестабильному качеству наплавленного металла. Кроме того, такая технология вредна для экологии и здоровья сварщика. Поэтому представленные на рис. 5 данные не могут рассматриваться в качестве восстано-

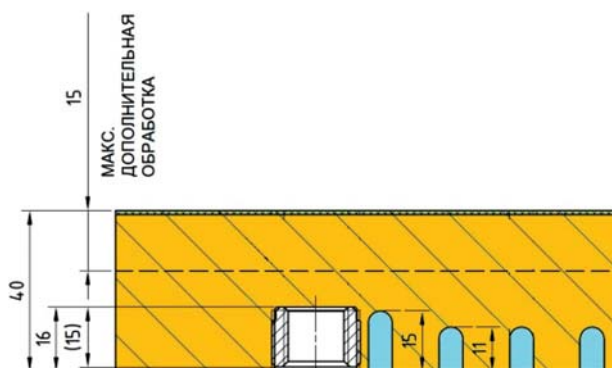


Рис. 4. Конструкция медной плиты кристаллизатора МНЛЗ

Размеры указаны в мм

Fig. 4. Schematic diagram of the copper CCM mold plate
Dimensions in mm



Рис. 5. Плита кристаллизатора

а – типичное повреждение,
б – процесс наплавки поврежденного участка
 дуговой сваркой неплавящимся электродом,
в – наплавленный слой на изношенной
 поверхности

Fig. 5. The mold plate

a – typical damage,
b – plate deposition via TIG welding,
c – deposited layer on the worn surface

вительной технологии значительных по размерам участков поверхности плит и тем более полноразмерных плит.

Применение для указанных целей таких специальных методов сварки в твердом состоянии, как диффузионная сварка [11], сварка взрывом [12] и ультразвуковая сварка [13], также не представляется возможным. Использованию для восстановления медных плит современных лазерных технологий препятствует высокая отражательная способность меди (95 %) и сплава Cu–Cr–Zr (90 %) при облучении оптоволоконными и другими твердотельными лазерами с длиной волны $\lambda = 1064$ нм, которыми укомплектовано большинство комплексов для лазерной наплавки и аддитивного производства [14; 15]. Поглощательная способность меди и хромоциркониевой бронзы резко возрастает только для ультракоротких (менее 550 нм) длин волн электромагнитного излучения, однако зеленые ($\lambda = 510\div 532$ нм) и синие ($\lambda = 360\div 480$ нм) лазеры еще не получили развития в качестве мощных технологических лазерных установок. Поэтому для решения обозначенных проблем наиболее перспективной представляется разработка технологии восстановления медных плит кристаллизаторов МНЛЗ прогрессивным экологичным методом сварки трением с перемешиванием (СТП).

Предложенная в Советском Союзе [16] и запатентованная в современном виде Британским

институтом сварки в 1991 г. [17] технология СТП реализует соединение материалов в твердом состоянии при их перемешивании вращающимся инструментом. При СТП происходит перевод материала в пластическое состояние (без расплавления) за счет фрикционного нагрева и формирование сварного шва за счет механического перемешивания металла заготовок [18–20]. Так как процесс сварки протекает при относительно низких температурах, это позволяет избежать характерных для традиционной сварки плавлением проблем, вызванных перегревом и дефектами кристаллизации (пористость, литая структура, кристаллизационные трещины).

С начала 2000-х годов активно проводятся исследования СТП и обработки трением с перемешиванием (ОТП) чистой меди [21–23] и никель-алюминиевой бронзы [24; 25]. Большое количество работ посвящены получению разнородных сварных соединений с медными сплавами [26; 27] и меди или бронзы с другими металлами [28–31]. Рассмотрены закономерности формирования структуры при СТП меди [21]. Изучены фазовые превращения и различные свойства поверхностно-модифицированных ОТП литых никель-алюминиевых бронз, включая коррозионную и кавитационную стойкость, сопротивление усталости [18; 32–34]. Проведены отдельные исследования особенностей СТП Cu–Cr–Zr-сплавов [35; 36].

В работе [37] рассмотрены возможности вос-

становления методом СТП плит кристаллизаторов МНЛЗ из сплава Cu–Ag. Показана возможность соединения с использованием СТП пластин чистой меди М0 толщиной 16–22 мм с пластинами меди толщиной 2,5–5,0 мм [38]. Изучены особенности применения метода СТП для соединения фрагмента плиты кристаллизатора из Cr–Zr-бронзы с пластиной толщиной 5 мм из меди марки М1 [39]. Однако в исследованиях [37; 39] сварка проводилась отдельными дорожками.

Восстановление же значительных участков плиты требует проведения многопроходной обработки СТП с последовательным перекрытием дорожек (швов) в условиях термомеханического воздействия на металл при наложении швов. Кроме того, полноценное восстановление плиты из Cr–Zr-бронзы достигается при использовании в качестве присадочного материала не чистой меди, а этой же бронзы. В работе [38] при определенном режиме СТП получили практически равнопрочное (по сравнению с медной основой) сварное соединение меди. При восстановлении Cr–Zr-бронзы пластиной из чистой меди в зоне сварки отмечен рост микротвердости до 150–190 HV1 по сравнению с твердостью 110–130 HV1 исходной крупнокристаллической бронзы, что объяснялось формированием в результате СТП ультрадисперсной (0,5–1,0 мкм) структуры и дисперсионным упрочнением сплава наноразмерными частицами хрома и интерметаллида Cu_5Zr [39].

Высокая температура в зоне перемешивания при СТП толстой пластины из сплава Cu–Cr–Zr, напротив, привела к росту зерна, укрупнению и растворению упрочняющих фаз, что отрицательно сказалось на механических и физических свойствах материала [40]. На структуру и прочностные свойства Cr–Zr-бронзы могут в сильной степени оказывать влияние как термомеханическое воздействие при многопроходной СТП, так и операции последующей термической обработки (закалка и старение), применяемые для дисперсионно-твердеющих сплавов.

Цель настоящей работы — исследовать возможности восстановления плиты из дисперсионно-твердеющей Cr–Zr-бронзы марки БрХЦр этим же материалом с использованием метода многопроходной плоскостной СТП при наложении (частичном перекрытии) последовательных дорожек, изучить структуру, качество (сплошность) и твердость сварного соединения, а также влияние термической обработки (закалки и старения) на его структуру и твердость.

Материал и методы исследования

Материалом основы являлась плита (стенка) кристаллизатора МНЛЗ толщиной 38 мм из дисперсионно-твердеющей хромоциркониевой бронзы марки БрХЦр после закалки, старения и последующей эксплуатации. В качестве присадочного материала использовали пластину толщиной 5 мм из бронзы такого же химического состава, мас. %: 98,82–99,57 Cu; 0,80 Cr; 0,13 Zr; <0,03 Ni; <0,01 As; <0,003 Pb; <0,01 Zn; <0,002 Bi; <0,01 Sn; <0,1 примеси. В отличие от сплавов с твердорастворным упрочнением, которые имеют пониженную теплопроводность из-за растворенных легирующих элементов, сплав Cu–Cr–Zr с дисперсионным упрочнением сочетает одновременно высокие прочность и теплопроводность [41]. Чрезвычайно низкая растворимость хрома и циркония в меди при температуре ниже 600 °C позволяет получать матрицу сплава из практически чистой меди с высокой теплопроводностью, а высокодисперсные частицы упрочняющих фаз хрома и интерметаллида Cu_5Zr придают термически состаренному сплаву повышенные прочность и теплостойкость. При этом хром способствует дисперсионному упрочнению, а цирконий повышает температуру рекристаллизации, обеспечивая хорошую жаропрочность.

Для соединения пластин «внахлест» в ИФМ УрО РАН применяли порталную сварочную установку (рис. 6, а). Закрепление заготовки на сварочном столе осуществляли с помощью оснастки, показанной на рис. 6, б. Использовали сварочный инструмент из жаропрочного сплава ЖС6К с коническим наконечником длиной 6 мм и диаметром 8 мм у основания и 6 мм у вершины (рис. 7, а). Согласно представленной на рис. 7, б принципиальной схеме плоскостной СТП вращающийся сварочный инструмент, наклоненный под углом $\alpha = 3^\circ$ против направления сварки, погружали в присадочную пластину, создавая зону сверхпластичности. Нагрев зоны сварки происходил в результате трения вращающихся наконечника и заплечика инструмента, а также интенсивной пластической деформации металла пластины. Нагрев пластифицировал материал вокруг наконечника и в результате вращения по мере поступательного перемещения инструмента происходили перемешивание материала и его механический перенос от передней к задней кромке инструмента для заполнения шва. Заплечик инструмента оказывал давление на поверхность пластины и таким образом удерживал вблизи нее поток пластифицированно-



Рис. 6. Установка для СТП: общий вид (а) и оснастка для закрепления восстанавливаемой плиты и присадочного материала на сварочном столе (б)

Fig. 6. FSW machine: general view (a) and equipment for securing restorable plate and filler material on the welding table (b)

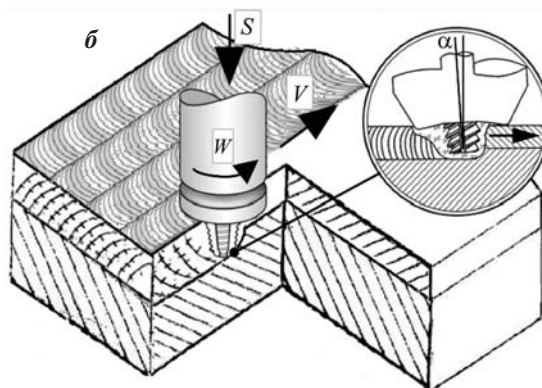


Рис. 7. Внешний вид сварочного инструмента из жаропрочного сплава (а) и схема процесса плоскостной СТП (б)
 S – нагрузка; W – скорость вращения инструмента, об/мин; V – скорость сварки, мм/мин; α – угол наклона, град

Fig. 7. Heat-resistant stir tool (a) and schematic drawing of multi-pass FSLW (b)

S – load, W – tool rotational speed, V – longitudinal welding velocity, α – tilt angle

го металла. В результате формировалось сварное соединение без расплавления материала.

Многопроходную плоскостную сварку выполняли серией последовательных проходов с шагом между осями швов 6 мм, что составляет 0,86 от среднего диаметра конического наконечника инструмента, равного 7 мм. Режим сварки: нагрузка $S = 1400\div 1600$ кгс, скорость вращения шпинделя (инструмента) $W = 900$ об/мин, скорость сварки $V = 30$ мм/мин (см. рис. 7, б). Во время сварки охлаждение деталей проводилось путем обдува струей воздуха. Температуру на периферии заплечика инструмента измеряли при помощи бесконтактного лазерного пирометра DGE 10NV («DIAS_Pyrosport», Германия). После СТП осуществляли термическую обработку: закалку от 1050 °С (выдержка $\tau = 1$ ч в откочанной ампуле) в

воде и старение при $t = 450$ °С ($\tau = 1$ ч, охлаждение на воздухе).

Макроструктуру образцов исследовали методом оптической микроскопии после травления в 50 %-ном водном растворе азотной кислоты на поперечных металлографических шлифах в сечениях, перпендикулярных проходам сварочного инструмента. Тонкую структуру изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием тонких фольг. Для определения твердости при нагрузке на индентор Виккерса 1 кгс применяли автоматизированный твердомер Qness 10A+ («Qness», Австрия). Получали 2D-карты и 3D-профили распределения твердости, а также кривые распределения твердости по глубине сварного соединения (по 10 измерениям на каждой глубине).

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 8, *а* представлен общий вид поверхности пластины, восстановленной многопроходной плоскостной СТП и состоящей из наложения дорожек от отдельных проходов сварочного инструмента. Исследование макроструктуры сварного соединения на поперечном шлифе (поперек проходов) показало (рис. 8, *б*), что структура бывшей в эксплуатации бронзовой плиты состоит из крупных рекристаллизованных зерен, достигающих размеров 5–20 мм.

Как продемонстрировано в работе [39], сканирующая электронная микроскопия выявляет в зернах металлической матрицы округлые части-

цы чистого хрома с ОЦК-решеткой [42] размером 1–5 мкм, а также стержнеобразные частицы величиной до 1 мкм, представляющие собой Cu_5Zr со сложной гранецентрированной кубической решеткой типа Be_5Au [43]. Округлые частицы хрома размером до 5 мкм в структуре плиты хорошо выявляются и оптической микроскопией (рис. 9, *а*). Их наличие в структуре исходной плиты после закалки, старения и длительной эксплуатации обусловлено тем, что растворимость хрома в меди даже при $t = 1050^\circ\text{C}$ не превышает 0,6 мас.% [41].

По данным просвечивающей электронной микроскопии в зернах меди присутствует также некоторое количество дислокаций (рис. 10). Однако повышенная твердость восстанавливаемой плиты кристаллизатора МНЛЗ, которая составляет 116–

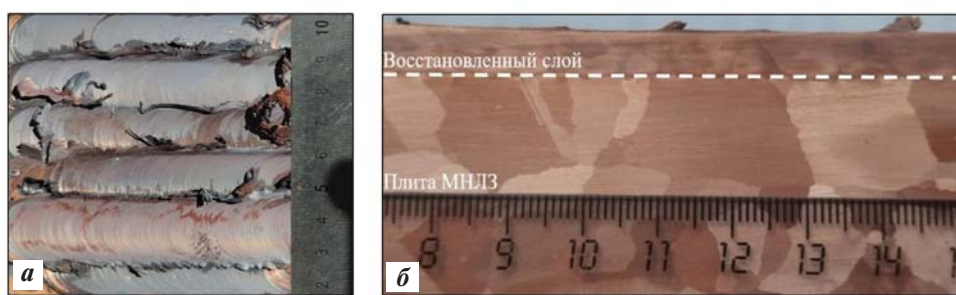


Рис. 8. Вид восстановленного СТП-слоя (*а*) и макроструктура восстановленного слоя и подложки в поперечном сечении (*б*)

Fig. 8. Appearance of the FSW restored layer (*a*) and macrostructure of the restored layer and substrate in a transverse cross-section (*b*)

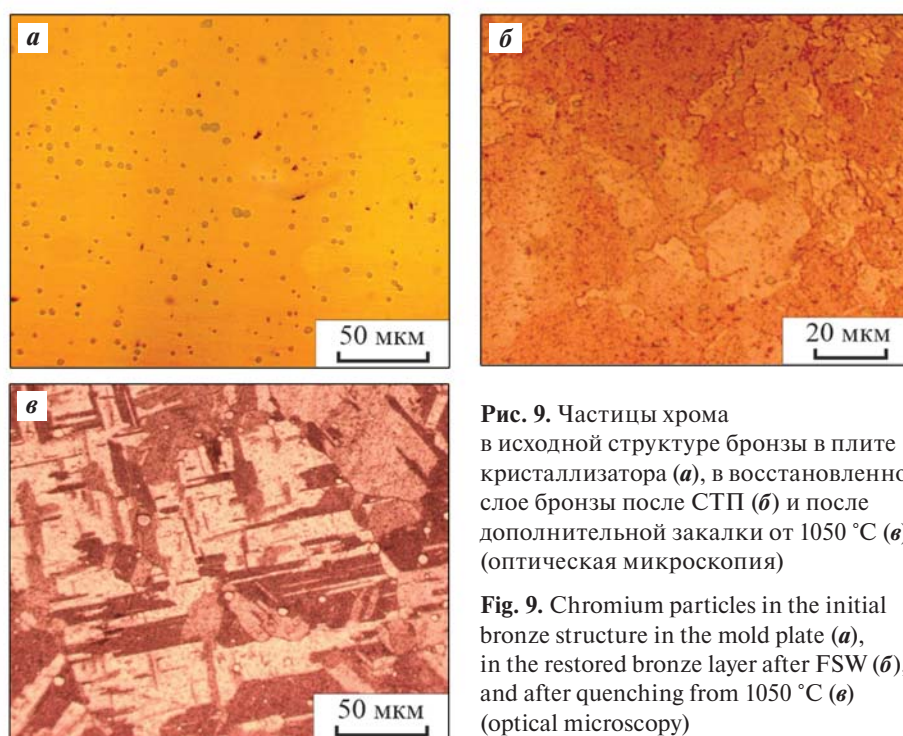


Рис. 9. Частицы хрома в исходной структуре бронзы в плите кристаллизатора (*а*), в восстановленном слое бронзы после СТП (*б*) и после дополнительной закалки от 1050°C (*в*) (оптическая микроскопия)

Fig. 9. Chromium particles in the initial bronze structure in the mold plate (*a*), in the restored bronze layer after FSW (*b*), and after quenching from 1050°C (*в*) (optical microscopy)

126 HV1 (рис. 11 и 12, кр. *I*), связана не столько с рассмотренными структурными особенностями, сколько, в первую очередь, с наличием в состаренной бронзе предвыделений, зон Гинье—Престона и нанодисперсных частиц хрома, когерентно связанных с матрицей и создающих в ней поля упругих напряжений [44–46].

Рис. 8, *б* показывает также, что многопроходная плоскостная сварка с шагом в 6 мм формирует на поверхности плиты сплошной нанесенный слой бронзы толщиной ~5 мм, образованный в результате частичного перекрытия сварных соединений. Указанный восстановленный слой имеет относительно однородную макроструктуру. Не выявлено видимых дефектов сплошности в виде разрывов, трещин и пор как по всему сечению сварного соединения, так и по границе плоскостного соединения нанесенного материала с металлом восстанавливаемой плиты.

Полученные на автоматизированном твердомере 2D-карта, 3D-профиль распределения твер-

дости (рис. 11) и график изменения твердости по глубине сварного соединения (рис. 12, кр. *I*) свидетельствуют о снижении в результате многопроходной СТП твердости нанесенного слоя до 85–105 HV1 по сравнению с исходной твердостью плиты кристаллизатора МНЛЗ (116–126 HV1), а также об отсутствии заметных различий (перепадов) в значениях *HV* в зоне перекрытия соседних проходов. В зоне термомеханического влияния (см. рис. 11, зона *II*) отмечается незначительный рост твердости по сравнению с ее уровнем у исходного (основного) металла плиты кристаллизатора, обусловленный деформированием тонкого поверхностного слоя плиты вращающимся сварочным инструментом.

Оптическая металлография показывает, что в нанесенном слое бронзы происходит сильное диспергирование структуры с образованием в сварном шве (рис. 13) зон с разной зернистостью — от единиц до десятков микрометров (рис. 14). В верх-

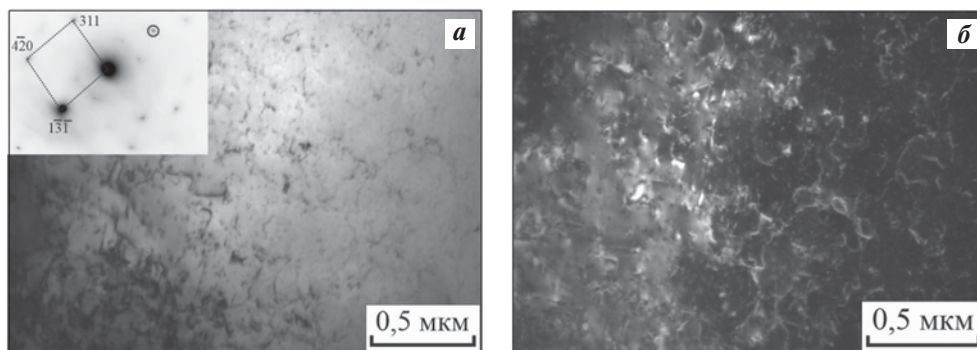


Рис. 10. Исходная структура бронзы из плиты кристаллизатора МНЛЗ (ПЭМ)

a — светлопольное изображение и картина микродифракции, ось зоны $[12\bar{5}]$; *б* — темнопольное изображение в рефлексе $\bar{1}31_{Cu}$

Fig. 10. Initial microstructure of the Cr–Zr bronze (TEM)

a — bright-field image and electron-diffraction pattern, zone axis $[12\bar{5}]$; *б* — dark-field image in the $\bar{1}31_{Cu}$ reflection

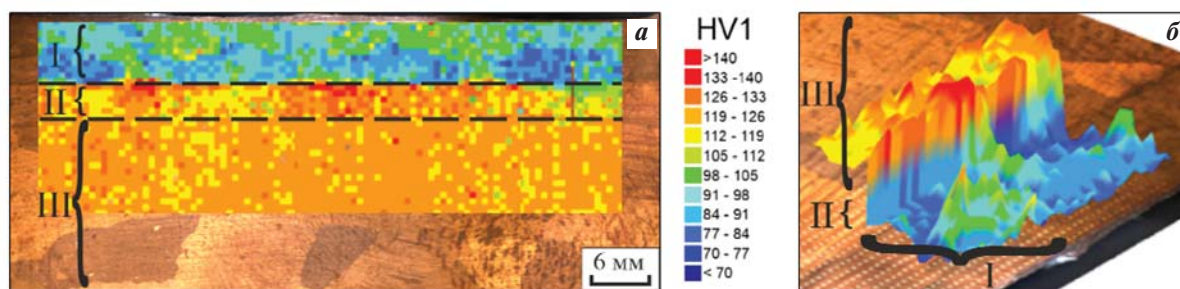


Рис. 11. Распределение твердости по сечению сварного соединения: 2D-карта (*a*) и 3D-профиль (*б*)

I — восстановленный способом СТП слой бронзы (зона перемешивания); *II* — зона термомеханического влияния; *III* — исходный (основной) металл плиты кристаллизатора

Fig. 11. Hardness distribution of the weld: 2D-map (*a*) and 3D profile (*б*)

I — stir zone of the restored layer; *II* — thermomechanically affected zone; *III* — initial (base) metal of the mold plate

ней части восстановленного способом СТП слоя (зоны перемешивания) (см. рис. 13) формируется мелкозернистая равноосная рекристаллизованная структура с размером зерна около 5 мкм (см. рис. 14, а). Величина рекристаллизованных зерен в зоне перемешивания преимущественно находится в пределах от 5 до 15 мкм, однако на разной глубине от поверхности наблюдаются участки и полосы шириной до нескольких сотен микрометров с размером зерна до 20–50 мкм (см. рис. 14, б, в).

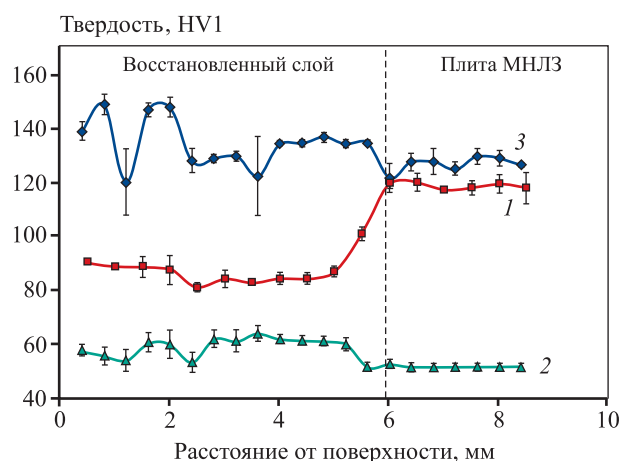


Рис. 12. Распределение твердости в восстановленном слое Cr–Zr-бронзы и плите кристаллизатора МНЛЗ после различных технологических операций

1 – СТП; 2 – СТП + закалка от 1050 °С;
3 – СТП + закалка от 1050 °С + старение при 450 °С

Fig. 12. Hardness distribution in the restored layer and the mold plate after various technological operations

1 – FSW; 2 – FSW + quenching 1050 °С;
3 – FSW + quenching 1050 °С + aging at 450 °С

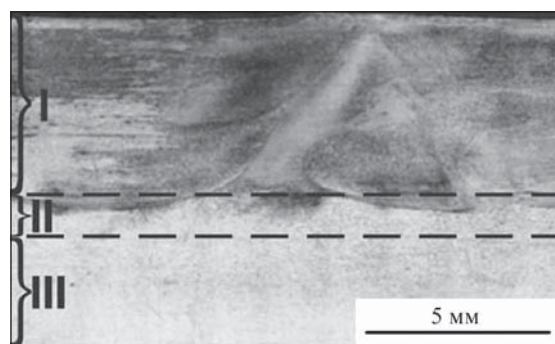


Рис. 13. Общий вид поперечного шлифа сварного соединения хромоциркониевой бронзы

I – восстановленный способом СТП слой (зона перемешивания);
II – зона термомеханического влияния;
III – исходный (основной) металл плиты кристаллизатора

Fig. 13. General view of a transverse section of the weld

I – stir zone of the restored layer; II – thermomechanically affected zone; III – initial (base) metal of the mold plate

В зоне термомеханического влияния (см. рис. 13) наблюдаются участки мелкозернистой структуры и крупные деформированные зерна (см. рис. 14, в), которые постепенно переходят в структуру исходного материала плиты кристаллизатора.

Движение материала вокруг наконечника сварочного инструмента при СТП носит весьма сложный характер — с градиентами степени и скорости деформации и температуры [18; 19]. Соответственно, микроструктура в ядре шва (зоне перемешивания) несет в себе следы различной термомеханической истории разных слоев металла, что приводит к неоднородности структуры. В случае реализации многопроходной СТП (см. рис. 7, б и 8, а) дополнительные термическое и термомеханическое воздействия на структуру металла возникают при наложении (перекрывтии) различных зон сварных швов (зон термического и термомеханического влияния, ядра шва). Это является дополнительной причиной наблюдаемой на рис. 13 и 14 неоднородности структуры в восстановленном слое и зоне термомеханического влияния. Важно указать, что разнотернистость структуры не отразилась на однородности распределения твердости в указанных зонах (см. рис. 11 и 12). Следует также отметить, что зона термического влияния не идентифицируется ни по изменению размера структурных составляющих, ни по изменению твердости материала.

Просвечивающая электронная микроскопия выявляет в зоне перемешивания участки с деформированными зернами, но также фиксируется достаточно много и чистых рекристаллизованных зерен с широкими полосчатыми границами (рис. 15 а, б). Внутри зерен наблюдаются частицы хрома (рис. 15, в), причем их размер может достигать 100 нм. Нагрев до высоких температур и интенсивная пластическая деформация в ходе многопроходной СТП вызывают развитие процессов динамической рекристаллизации позади инструмента и укрупнения частиц упрочняющих фаз (перестаривания). Выше (см. рис. 9, б) показано, что СТП не приводит к полному деформационному растворению крупных (до 5 мкм) частиц хрома, присутствовавших в структуре исходной плиты (см. рис. 9, а). Следовательно, такие относительно крупные частицы хрома не оказывают определяющего влияния на твердость материала.

Таким образом, выраженное снижение твердости в зоне перемешивания от 116–126 HV1 (исходная твердость плиты кристаллизатора МНЛЗ) до 85–105 HV1 (см. рис. 11 и 12), наблюдаемое, несмотря на сильное (на порядки) измельчение зеренной структуры бронзы (см. рис. 8, б и 14), связано с

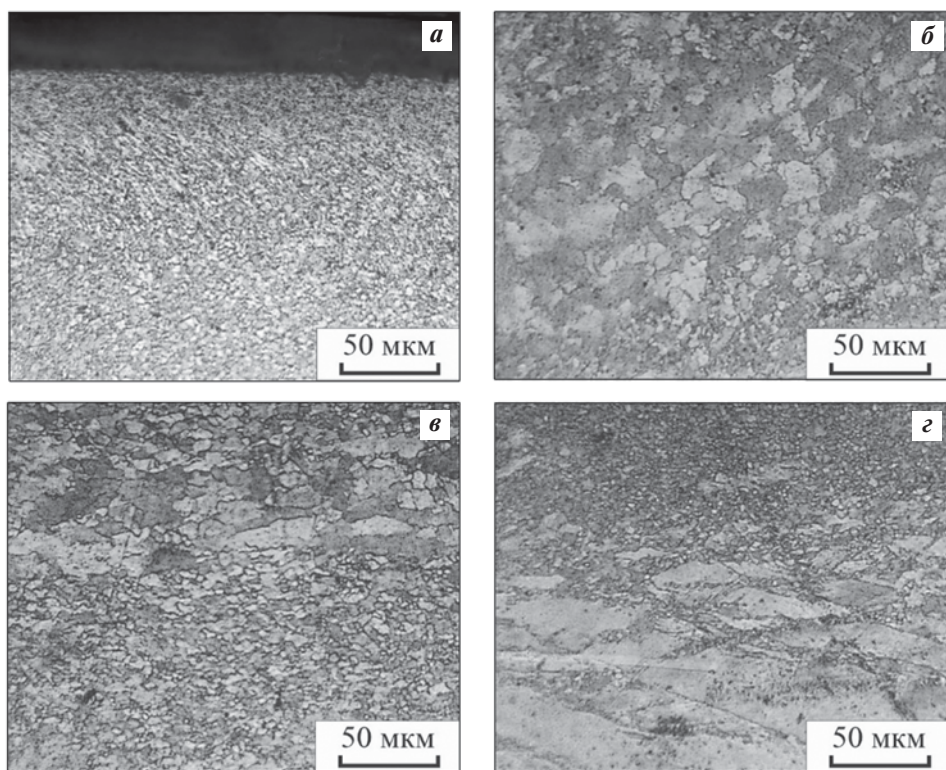


Рис. 14. Структура хромоциркониевой бронзы в восстановленном слое плиты кристаллизатора МНЛЗ после СТП (оптическая микроскопия)

a — вблизи поверхности; *б* — в центральной части восстановленного слоя, *в* — на границе участков с разноразмерной структурой, *г* — в переходной зоне с основным металлом

Fig. 14. Structure of chromium-zirconium bronze in the restored layer of the continuous caster mold plate after FSW (optical microscopy)

a — near the surface; *б* — mid area, *в* — area of variable grain structure, *г* — the transition zone «layer — base metal»

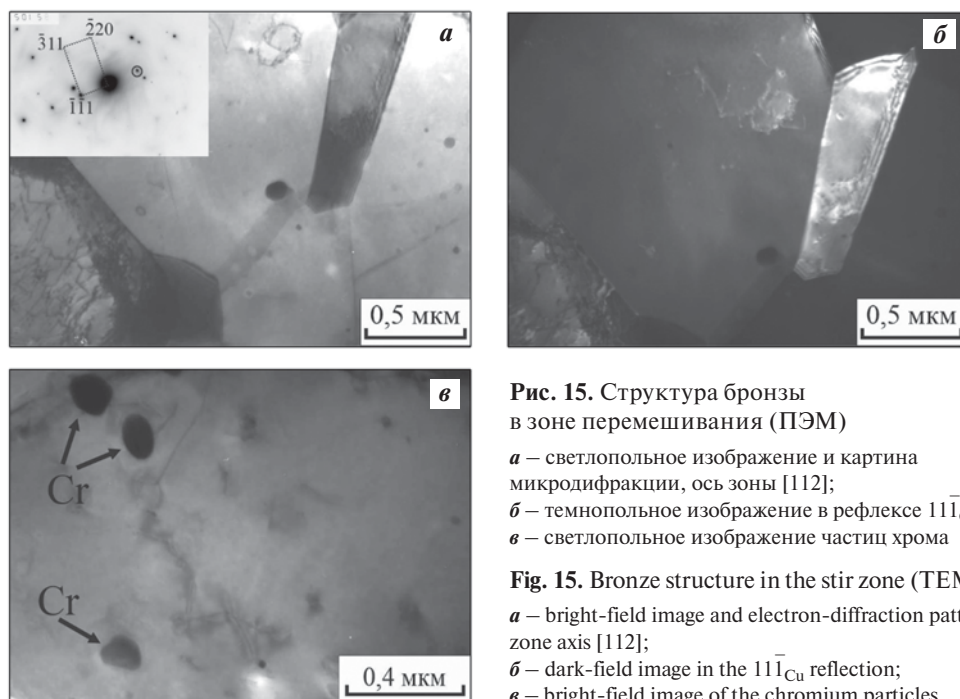


Рис. 15. Структура бронзы в зоне перемешивания (ПЭМ)

a — светловольное изображение и картина микродифракции, ось зоны [112];
б — темновольное изображение в рефлекс $11\bar{1}_{Cu}$;
в — светловольное изображение частиц хрома

Fig. 15. Bronze structure in the stir zone (TEM)

a — bright-field image and electron-diffraction pattern, zone axis [112];
б — dark-field image in the $11\bar{1}_{Cu}$ reflection;
в — bright-field image of the chromium particles

процессами рекристаллизации и перестариванием в результате многопроходной СТП. При рассматриваемой СТП хромоциркониевой бронзы температура на периферии заплечика инструмента из жаропрочного сплава ЖС6К, измеренная при помощи бесконтактного лазерного пирометра, зафиксирована на уровне 500–550 °С (рис. 16). По результатам моделирования [40] температура в ядре шва (зоне перемешивания) превышает ее измеренную величину на 100–150 °С и, следовательно, достигает 600–700 °С. Разупрочнению бронзы способствует также длительность нагрева металла в условиях многопроходной обработки. В работе [39] при восстановлении бронзы медью однопроходной СТП инструментом из штамповой стали 4Х5МФС в условиях нагрева зоны перемешивания примерно до 420 °С наблюдалось не разупрочнение, а напротив, упрочнение материала в 1,5–2,0 раза, поскольку меньший нагрев не приводил к развитию процессов перестаривания.

Закалка от 1050 °С приводит к сильному росту многих зерен в слое, восстановленном многопро-

ходной СТП (рис. 17, а, б), в результате развития процессов рекристаллизации при высокотемпературной выдержке под закалку. Росту рекристаллизованного зерна способствует термическое растворение дисперсных упрочняющих фаз (частиц

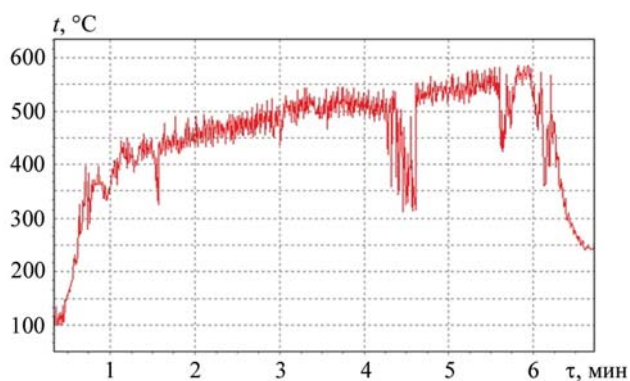


Рис. 16. Изменение температуры на периферии заплечика сварочного инструмента в процессе плоскостной СТП хромоциркониевой бронзы

Fig. 16. Temperature variation at the periphery of the welding tool shoulder during FSW of Cr–Zr bronze

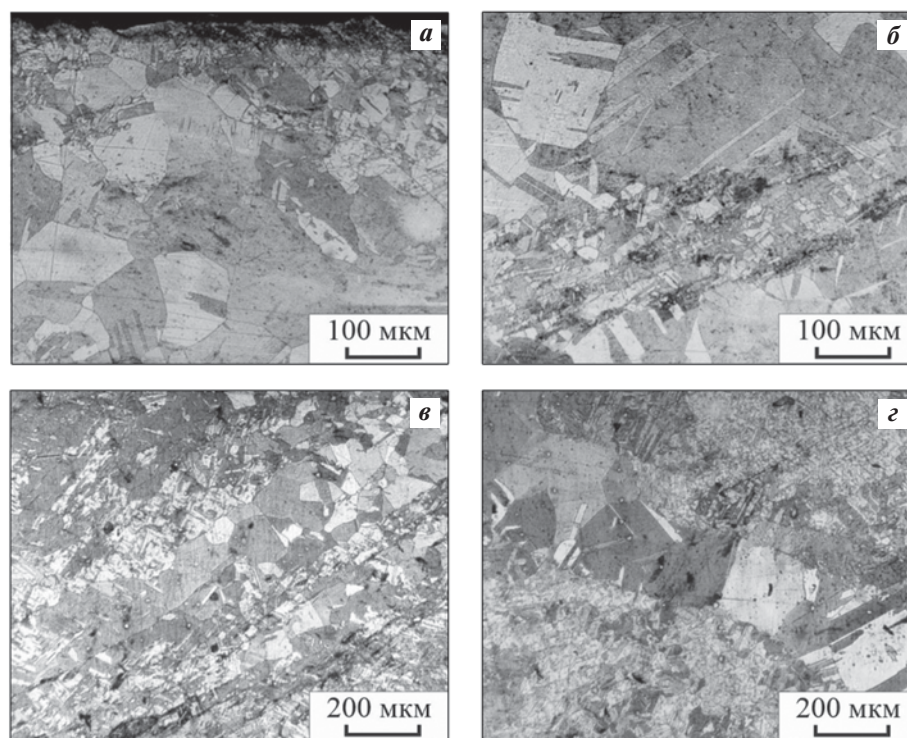


Рис. 17. Структура хромоциркониевой бронзы в восстановленном слое плиты кристаллизатора МНЛЗ после различных термических обработок (оптическая микроскопия)

а, б – СТП + закалка от 1050 °С; в, г – СТП + закалка от 1050 °С + старение при 450 °С

а, в – вблизи поверхности; б, г – в центральной части восстановленного слоя

Fig. 17. Cr–Zr bronze structure in the restored layer after various heat treatments (optical microscopy)

а, б – FSW + quenching from 1050 °С; в, г – FSW + quenching from 1050 °С + aging at 450 °С

а, в – near the surface; б, г – in the mid area of the restored layer

хрома) размером до 100 нм, которые наблюдались после сварки (см. рис. 15, в). В результате в отдельных областях восстановленного слоя происходил рост зерна до нескольких сотен микрометров с образованием двойников отжига (рис. 17, а, б). Наблюдаемое укрупнение зерна и растворение дисперсных упрочняющих частиц хрома приводят к значительному разупрочнению (до 52–62 HV1) как восстановленного слоя с дисперсной структурой, так и крупнозернистого материала плиты (см. рис. 12, кр. 2). Крупные частицы хрома размером до 5 мкм, присутствовавшие в структуре бронзы исходной плиты (см. рис. 9, а) и после обработки СТП (см. рис. 9, б), сохраняются в структуре и после 1-часовой выдержки под закалку при $t = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 9, в). Как уже отмечалось, это связано с ограниченной растворимостью хрома в меди, которая при указанной температуре закалки не превышает 0,6 мас.% [41].

По данным просвечивающей электронной микроскопии, после закалки в крупных зернах присутствуют небольшое количество дислокаций как внутри зерна, так и в большеугловых границах

(рис. 18, а), а также не растворившиеся дисперсные (до 30 нм) частицы Cr (рис. 18, б) и двойники (рис. 18, в, г). На рис. 18, в, г наблюдается также деформационный контраст в виде «крыльев бабочки» или дуг. Наличие на структурных снимках подобного контраста, а также контраста в виде «кофейных зерен» и «колец» указывает на возникновение в структуре когерентно связанных с матрицей зон Гинье—Престона [44; 45] или формирующихся зародышей частиц хрома, которые создают вокруг себя поле упругих напряжений в матрице [46]. Появление после закалки в воде таких структурных особенностей, характерных для состаренной бронзы [44–46], может быть связано с использованием запаянной ампулы в процессе высокотемпературного нагрева образца, что привело к задержке его охлаждения.

Последующее после закалки старение при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает упрочнение закаленного сварного соединения до 120–150 HV1 (см. рис. 12, кр. 3), несмотря на сохранение в структуре восстановленного слоя крупных зерен (см. рис. 17, в, г), сформировавшихся при нагреве под закалку до температу-

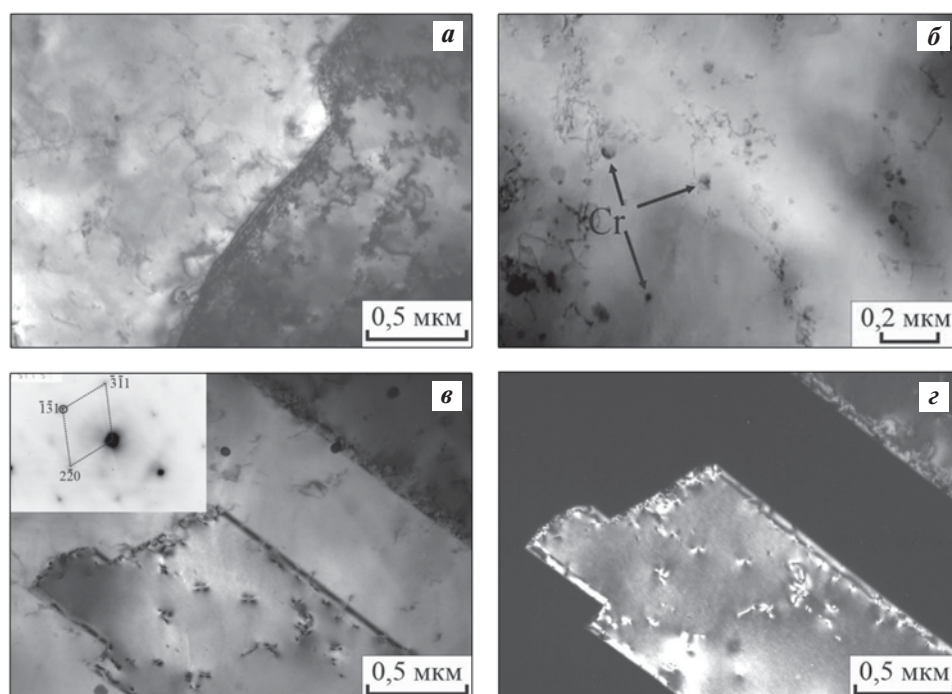


Рис. 18. Структура бронзы в зоне перемешивания СТП на глубине 1 мм (а, б) и 4 мм (в, г) после закалки от $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ПЭМ)

а, б — светлопольные изображения; в — светлопольное изображение и картина микродифракции, ось зоны $[114]$, г — темнопольное изображение в рефлексе $\bar{1}\bar{3}1_{\text{Cu}}$

Fig. 18. Bronze structure in the stir zone of FSW joint at a depth of 1 mm (а, б) and at a depth of 4 mm (в, г) after quenching from $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ТЕМ)

а, б — bright-field images; в — bright-field image and electron-diffraction pattern, zone axis $[114]$; г — dark-field image in the $\bar{1}\bar{3}1_{\text{Cu}}$ reflection

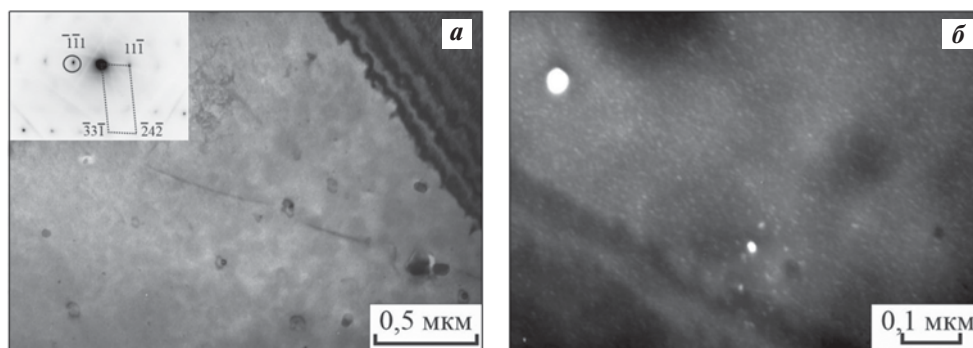


Рис. 19. Структура бронзы в зоне перемешивания СТП на глубине 1 мм после закалки от 1050 °С и старения при 450 °С (ПЭМ)

a – светлопольное изображение и картина микродифракции, ось зоны [123];

б – темнопольное изображения в смешанном рефлексе $\bar{1}\bar{1}1_{\text{Cu,Cr}}$

Fig. 19. Bronze structure in the stir zone near the surface at a depth of 1 mm, after quenching from 1050 °С followed by aging at 450 °С (TEM)

a – bright-field image and microdiffraction pattern, zone axis [123]; *б* – dark-field image in the $\bar{1}\bar{1}1_{\text{Cu,Cr}}$ mixed reflection

ры 1050 °С. На светлопольном ПЭМ-изображении в объеме зерна наблюдается контраст в виде дуг (рис. 19, *a*), который указывает на начало формирования мелких упрочняющих фаз. А темнопольное изображение на рис. 19, *б* свидетельствует о выделении из пересыщенного твердого раствора большого количества обогащенных хромом дисперсных частиц, которые и обуславливают эффективное дисперсионное упрочнение как восстановленного способом СТП слоя, так и исходной плиты из хромоциркониевой бронзы (см. рис. 12, кр. 3). Это отражает превалирующую роль дисперсионного механизма упрочнения над зернограницным. Активному выделению дисперсных частиц хрома при старении способствует отмеченное при обсуждении рис. 18, *в*, *г* возникновение после проведения закалки обогащенных хромом зон Гинье—Престона или зародышей частиц хрома.

Таким образом, термическая обработка (закалка с последующим старением) позволяет восстановить разупрочнение в зоне перемешивания хромоциркониевой бронзы, обусловленное перестариванием бронзы вследствие перегрева при проведении многопроходной СТП.

Заключение

Изготовление и восстановительный ремонт кристаллизаторов МНЛЗ являются стратегически важными задачами по обеспечению национальной безопасности Российской Федерации в области сталелитейной промышленности. Разработана и практически реализуется на крупнейших

отечественных металлургических предприятиях инновационная технология восстановительного ремонта и производства новых стенок кристаллизаторов с износостойкими композиционными газотермическими покрытиями, значительно (в 4–20 раз) превосходящих ресурс импортных стенок с гальваническими покрытиями при одновременном повышении качества получаемых заготовок. В результате доля зарубежных слывовых кристаллизаторов на российских металлургических комбинатах снижена с 97 % в 2012 г. до 40 % по состоянию на конец 2022 г.

С целью продления ресурса и удешевления расходных компонентов МНЛЗ рассмотрены пути решения актуальной задачи восстановления медных плит слывовых кристаллизаторов после достижения ими минимально допустимой толщины в результате эксплуатации и ремонтов. Обоснованы преимущества и перспективы восстановления плит кристаллизаторов из Cr–Zr-бронзы современным экологичным методом многопроходной плоскостной сварки трением с перемешиванием при наложении на восстанавливаемую плиту присадочной пластины из этого же материала. Серией последовательных проходов вращающимся коническим инструментом из жаропрочного сплава длиной 6 мм при частичном перекрытии дорожек получено сварное соединение (восстановленный слой бронзы) толщиной ~5 мм без критичных дефектов сплошности (разрывов, трещин, пор) с образованием в сварном шве зон с разной зернистостью — от единиц до десятков микрометров.

Использованный режим СТП с обдувом зоны сварки струей воздуха привел к разупрочнению бронзы в восстановленном слое до 85–105 HV1 по сравнению с исходной твердостью плиты, закаленной, состаренной и бывшей в эксплуатации (116–126 HV1). Разупрочнение связано с динамической рекристаллизацией и перестариванием (укрупнением частиц хрома до ~100 нм) в Cr–Zr-бронзе в результате нагрева ядра сварки (зоны перемешивания) до температур 600–700 °С.

Закалка от 1050 °С вызывает дальнейшее разупрочнение бронзы до 52–62 HV1 как в восстановленном путем СТП слое с дисперсной структурой, так и в исходной плите с крупным зерном (5–20 мм) в результате развития рекристаллизации и термического растворения дисперсных упрочняющих фаз (частиц хрома) размером до 100 нм, которые наблюдались после сварки.

Последующее старение при $t = 450$ °С вызывает упрочнение закаленного сварного соединения до 120–150 HV1, несмотря на сохранение в структуре восстановленного слоя крупных зерен, сформировавшихся при нагреве под закалку. Эффективное упрочнение при старении восстановленного слоя и исходной плиты вследствие выделения из пересыщенного твердого раствора обогащенных хромом дисперсных частиц свидетельствует о преобладающей роли дисперсионного механизма упрочнения Cr–Zr-бронзы над зернограницным. Активному выделению дисперсных частиц хрома при старении способствует формирование в восстановленном способом СТП слое бронзы уже на стадии закалки обогащенных хромом зон Гинье–Престона или зародышей частиц хрома. Таким образом, разупрочнение бронзы при многопроходной СТП может быть эффективно устранено термической обработкой — закалкой с последующим старением.

Восстановление медных плит до первоначальной толщины методом многопроходной плоскостной СТП с последующим нанесением износостойких композиционных покрытий обеспечит бесконечный цикл эксплуатации слывовых кристаллизаторов и практически исключит потребность в их импорте. Применение для восстановления плит прогрессивного способа СТП наряду с экономической эффективностью обеспечит также несомненные экологические преимущества, поскольку уменьшится потребность вредного металлургического производства новых плит кристаллизаторов из медных сплавов.

Список литературы/References

1. Котельников А.Б., Вопнерук А.А., Макаров А.В., Коробов Ю.С., Киричков А.А., Дагман А.И., Шифрин И.Н. Новые материалы и технологии существенного повышения износостойкости рабочей поверхности металлургического оборудования. *Тяжелое машиностроение*. 2018;(9):14–20. Kotelnikov A.V., Vopneruk A.A., Makarov A.V., Korobov Yu.S., Kirichkov A.A., Dagman A.I., Shefrin I.N. New materials and technologies for significantly increase the wear resistance of the working surface of metallurgical equipment. *Tyazheloe mashinostroenie*. 2018;(9):14–20. (In Russ.).
2. Вдовин К.Н., Позин А.Е. Кавитационный износ медных стенок кристаллизаторов с покрытием. *Сталь*. 2017;(3):49–51. Vdovin K.N., Pozin A.E. Cavitation wear of coated copper walls of molds. *Stal'*. 2018;(9):14–20. (In Russ.).
3. Кушнарев А.В., Киричков А.А., Вопнерук А.А., Котельников А.Б., Коробов Ю.С., Макаров А.В., Филатов С.В., Шифрин И.Н. Физико-механические характеристики газотермических покрытий стенок кристаллизатора машин непрерывного литья заготовок. *Сварка и диагностика*. 2017;(5):50–53. Kushnarev A.V., Kirichkov A.A., Vopneruk A.A., Kotelnikov A.V., Korobov Yu.S., Makarov A.V., Filatov S.V., Shefrin I.N. Physico-mechanical characteristics of thermal sprayed coatings on the walls of the mold of continuous casting machines. *Svarka i diagnostika*. 2017;(5):50–53. (In Russ.).
4. Коробов Ю.С., Котельников А.Б., Кушнарев А.В., Киричков А.А., Филиппов М.А., Вопнерук А.А. Анализ особенностей формирования газотермических покрытий на стенке слывового кристаллизатора. *Черные металлы*. 2017;(1):41–45. Korobov Yu.S., Kotelnikov A.B., Kushnarev A.V., Kirichkov A.A., Filippov M.A., Vopneruk A.A. Analysis of the features of the formation of thermal sprayed coatings on the wall slab crystallizer. *Chernye metally*. 2017;(1): 41–45. (In Russ.).
5. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю. Роль упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой. *Трение и износ*. 2017;38(4): 311–318. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *Journal of Friction and Wear*. 2017;38(4): 272–278.
6. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Способ получения теплостойкого покрытия: Патент 2492980 (РФ). 2013.
7. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем

- теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015;(3):39–46.
- Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Formation of wear-resistant chromium-nickel coating with extra high thermal stability by combined laser-and-heat treatment. *Metal Science and Heat Treatment*. 2015;57(3-4):161–168.
8. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Kharanzhevskiy E.V. Improving the properties of a rapidly crystallized NiCrBSi laser clad coating with high-temperature processing. *Journal of Crystal Growth*. 2019;525:125200.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125200>
 9. Соболева Н.Н., Макаров А.В. Влияние условий высокотемпературной обработки на структуру и трибологические свойства наплавленного лазером покрытия на никелевой основе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(5):67–77.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-67-77>
Soboleva N.N., Makarov A.V. Effect of conditions of high-temperature treatment on the structure and tribological properties of nickel-based laser-clad coating. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62(6): 682–691.
<https://link.springer.com/article/10.3103/S1067821221060183>
 10. Гуревич С.М. Справочник по сварке цветных металлов. Киев: Наукова думка, 1981. 608 p. (In Russ.).
 11. Kazakov N.F. Diffusion Bonding of Materials. Oxford, New York: Pergamon Press, 1985. 304 p.
 12. Lysak V., Kuzmin S. Lower boundary in metal explosive welding. Evolution of ideas. *Journal of Materials Processing Technology*. 2012;212(1):150–156.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.08.017>
 13. Nazarov A.A., Murzinova M.A., Mukhametgalina A.A., Shayakhmetova E.R. Bulk ultrasonic treatment of crystalline materials. *Metals*. 2023;13(2):344.
<https://doi.org/10.3390/met13020344>
 14. Sun F., Liu P., Chen X., Zhou H., Guan P., Zhu B., Mechanical properties of high-strength Cu–Cr–Zr alloy fabricated by selective laser melting. *Materials*. 2020;13:5028. <https://doi.org/10.3390/ma13215028>
 15. Tang X., Chen X., Sun F., Liu P., Zhou H., Fu S. The current state of CuCrZr and CuCrNb alloys manufactured by additive manufacturing: A review. *Materials & Design*. 2022;224:111419.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111419>
 16. Клименко Ю.В. Способ сварки металлов трением: Патент 195846 (СССР). 1967.
 17. Thomas W.M., Nicholas E.D., Needham J.C., Murch M.G., Templesmith P., Dawes C.J. Optimization of welding parameters for friction stir lap welding of AA6061-T6 alloy: Patent PCT/GB92/02203 (International).1991.
 18. Mishra R.S., Ma Z.Y. Friction stir welding and processing. *Materials Science and Engineering: R*. 2005;50(1-2): 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001>
 19. Mishra R.S., Mahoney M.W. Friction stir welding and processing. *ASM International*. 2007;1:1–5.
<https://doi.org/10.1361/fswp2007p001>
 20. Heidarzadeh A., Mironov S., Kaibyshev R., Çam G., Simar A., Gerlich A., Khodabakhshi F., Mostafaei A., Field D.P., Robson J.D., Deschamps A., Withers P.J. Friction stir welding/processing of metals and alloys: A comprehensive review on microstructural evolution. *Progress in Materials Science*. 2021;(117):100752.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100752>
 21. Lee W.B., Jung S.B. The joint properties of copper by friction stir welding. *Materials Letters*. 2004;58(6): 1041–1046. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.014>
 22. Sun Y.F., Fujii H. Investigation of the welding parameter dependent microstructure and mechanical properties of friction stir welded pure copper. *Materials Science and Engineering: A*. 2010;527(26):6879–6886.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.030>
 23. Surekha K., Els-Botes A. Development of high strength, high conductivity copper by friction stir processing. *Materials & Design*. 2011;32(2)911–916.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.028>
 24. Palko W.A., Fielder R.S., Young P.F. Investigation of the use of friction stir processing to repair and locally enhance the properties of large NiAl bronze propellers. *Materials Science Forum*. 2003;426–432:2909–2914.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.426-432.2909>
 25. Oh-Ishi K., Zhilyaev A.P., McNelley T.R. A microtexture investigation of recrystallization during friction stir processing of as-cast NiAl bronze. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2006;37(7):2239–2251.
<https://doi.org/10.1007/BF02586143>
 26. Barlas Z., Uzun H. Microstructure and mechanical properties of friction stir butt welded dissimilar Cu/CuZn30 sheets. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2008;30(2):182–186.
 27. Heidarzadeh A. Saeid T., Klemm V., Chabok A., Pei Y. Effect of stacking fault energy on the restoration mechanisms and mechanical properties of friction stir welded copper alloys. *Materials & Design*. 2019;162:185–197.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.050>
 28. Galvão I., Loureiro A., Rodrigues D. M. Critical review on friction stir welding of aluminium to copper. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2016;21(7):523–546.
<https://doi.org/10.1080/13621718.2015.1118813>
 29. Zoeram A.S., Anijdan S.H.M., Jafarian H.R., Bhattacharjee T. Welding parameters analysis and microstructural evolution of dissimilar joints in Al/Bronze processed by friction stir welding and their effect on engineering tensile behavior. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;687:288–297.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.071>
 30. Narasimharaju S., Sankunni S. Microstructure and fracture behavior of friction stir lap welding of dissimilar

- AA 6060-T5/Pure copper. *Engineering Solid Mechanics*. 2019;7(3):217–228.
<https://doi.org/10.5267/j.esm.2019.5.002>
31. Avettand-Fènoël M.N., Nagaoka T., Marinova M., Taillard R. Upon the effect of Zn during friction stir welding of aluminum-copper and aluminum-brass systems. *Journal of Manufacturing Processes*. 2020;58: 259–278. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.08.006>
 32. Ni D.R., Xiao B.L., Ma Z.Y., Qiao Y.X., Zheng Y.G. Corrosion properties of friction–stir processed cast NiAl bronze. *Corrosion Science*. 2010;52(5):1610–1617. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.026>
 33. Li Y., Lian Y., Sun Y. Cavitation erosion behavior of friction stir processed nickel aluminum bronze. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;795:233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.302>
 34. Lv Y., Nie B., Wang L., Cui H., Li L., Wang R., Lyu F. Optimal microstructures on fatigue properties of friction stir processed NiAl bronze alloy and its resistant fatigue crack growth mechanism. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;771:138577. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138577>
 35. He D.Q., Lai R.L., Xu Sh.H., Yang K.Y., Ye Sh.Y., Wang J., Zhu J.M., Suet B. Microstructure and mechanical properties of Cu–Cr–Zr alloy by friction stir welding. *Advanced Materials Research*. 2012;602–604:608–611. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.602-604.608>
 36. Wang Y.D., Zhu S.Z., Xie G.M., Wu L.H., Xue P., Ni D.R., Xiao B.L., Ma Z.Y. Realising equal-strength welding with good conductivity in Cu–Cr–Zr alloy via friction stir welding. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2021;26(6):448–454. <https://doi.org/10.1080/13621718.2021.1935151>
 37. Никитюк Ю.Н., Григоренко Г.М., Зеленин В.И., Зеленин Е.В., Полещук М.А. Технология восстановления ремонта слабовых кристаллизаторов МНЛЗ способом наплавки трением с перемешиванием. *Современная электрометаллургия*. 2013;(3):51–55. Nikityuk Yu.N., Grigorenko G.M., Zelenin V.I., Zelenin E.V., Poleshchuk M.A. Technology for the restoration of slab molds of continuous casters using friction stir surfacing. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2013;(3): 51–55. (In Russ.).
 38. Григоренко Г.М., Адеева Л.И., Туник А.Ю., Полещук М.А., Зеленин В.И., Зеленин Е.В. Восстановительный ремонт слабовых медных кристаллизаторов МНЛЗ. Структура и свойства металла в зоне соединения. *Современная электрометаллургия*. 2015;(1):44–49. Grigorenko G.M., Adeeva L.I., Tunik A.Yu., Poleshchuk M.A., Zelenin V.I., Zelenin E.V. Refurbishment of slab copper crystallizers of continuous casting machines. Structure and properties of metal in the joint zone. *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2015;(1):44–49.
 39. Lezhnin N.V., Makarov A.V., Volkova E.G., Valiulin A.I., Kotelnikov A.B., Vopneruk A.A. Realizing ultrafine grain structure of Cu–Cr–Zr alloy via friction stir welding/processing. *Letters on Materials*. 2022;12(4):428–432. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-4-428-432>
 40. Lai R., Li X., He D., Lin J., Li J., Lei Q. Microstructures evolution and localized properties variation of a thick friction stir welded CuCrZr alloy plate. *Journal of Nuclear Materials*. 2018;510:70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.055>
 41. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016. 360 с.
 42. Morozova A., Mishnev R., Belyakov A., Kaibyshev R. Microstructure and properties of fine grained Cu–Cr–Zr alloys after thermo-mechanical treatments. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018;54:56–92. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0020>
 43. Khomskaya I.V., Zel'dovich V.I., Frolova N.Y., Abdullina D.N., Kheifets A.E. Investigation of Cu₅Zr particles precipitation in Cu–Zr and Cu–Cr–Zr alloys subjected to quenching and high strain rate deformation. *Letters on Materials*. 2019;9(4):400–404. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-400-404>
 44. Edwards D.J., Singh B.N., Tähtinen S. Effect of heat treatments on precipitate microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2007;367–370:904–909. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.064>
 45. Park J.-Y., Lee J.-S., Choi B.-K., Hong B.G., Jeong Y.H. Effect of cooling rate on mechanical properties of aged ITER-grade CuCrZr. *Fusion Engineering and Design*. 2008;83:1503–1507. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.07.006>
 46. Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Шорохов Е.В., Насонов П.А. Структура хромоциркониевой бронзы, подвергнутой динамическому канально-угловому прессованию и старению. *Физика металлов и металловедение*. 2013;114(5):449–456. <https://doi.org/10.7868/S0015323013050148> Zel'dovich V.I., Khomskaya I.V., Frolova N.Yu., Kheifets A.E., Shorokhov E.V., Nasonov P.A. Structure of chromium-zirconium bronze subjected to dynamic channel-angular pressing and aging. *Physics of Metals and Metallography*. 2013;114(5):411–418. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13050141>

Информация об авторах

Алексей Викторович Макаров — д.т.н., чл.-корр. РАН, гл. науч. сотрудник, зав. отделом материаловедения и лабораторией механических свойств Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

<https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

E-mail: av-mak@yandex.ru

Никита Владимирович Лежнин — к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-9483-6607>

E-mail: nlezhnin@bk.ru

Александр Борисович Котельников — ген. директор ЗАО «НПП «Машпром».

<https://orcid.org/0009-0005-9471-9378>

E-mail: office@mashprom.ru

Александр Александрович Вопнерук — к.т.н., руководитель проекта ЗАО «НПП «Машпром».

<https://orcid.org/0000-0002-0179-5453>

E-mail: vopneruk@gmail.com

Юрий Станиславович Коробов — д.т.н., гл. науч. сотрудник, зав. лабораторией лазерной и плазменной обработки ИФМ УрО РАН; профессор кафедры технологии сварочного производства Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

<https://orcid.org/0000-0003-0553-918X>

E-mail: yukorobov@imp.uran.ru

Андрей Илдарович Валиуллин — к.т.н., науч. сотрудник лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0001-5539-4295>

E-mail: a_valiullin@mail.ru

Елена Георгиевна Волкова — к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории механических свойств ИФМ УрО РАН.

<https://orcid.org/0000-0003-4958-3027>

E-mail: volkova@imp.uran.ru

Information about the authors

Alexey V. Makarov — Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of RAS, Head of Materials Science Department, Head of Mechanical Properties Laboratory, M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS).

<https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

E-mail: av-mak@yandex.ru

Nikita V. Lezhnin — Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of Mechanical Properties Laboratory, IMP UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0001-9483-6607>

E-mail: nlezhnin@bk.ru

Alexander B. Kotelnikov — General Director of CJSC Scientific and Production Enterprise «Mashprom».

<https://orcid.org/0009-0005-9471-9378>

E-mail: office@mashprom.ru

Alexander A. Vopneruk — Cand. Sci. (Eng.), Project Manager of CJSC Scientific and Production Enterprise «Mashprom».

<https://orcid.org/0000-0002-0179-5453>

E-mail: vopneruk@gmail.com

Yuri S. Korobov — Dr. Sci. (Eng), Chief Research Scientist, Head of Laboratory of Laser and Plasma Processing, IMP UB RAS; Professor of the Department of Welding Production Technology, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin.

<https://orcid.org/0000-0003-0553-918X>

E-mail: yukorobov@imp.uran.ru

Andrey I. Valiullin — Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of Mechanical Properties Laboratory, IMP UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0001-5539-4295>

E-mail: a_valiullin@mail.ru

Elena G. Volkova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Research Scientist of Mechanical Properties Laboratory, IMP UB RAS.

<https://orcid.org/0000-0003-4958-3027>

E-mail: volkova@imp.uran.ru

Вклад авторов

А.В. Макаров — определение цели работы, написание статьи.

Н.В. Лежнин — сварка образцов, подготовка шлифов, проведение оптической микроскопии, участие в определении цели работы и обсуждении результатов.

А.Б. Котельников — участие в определении цели работы и обсуждении результатов.

А.А. Вопнерук — участие в определении цели работы и обсуждении результатов.

Ю.С. Коробов — участие в написании текста статьи.

А.И. Валиуллин — измерение микротвердости, построение графиков.

Е.Г. Волкова — проведение просвечивающей электронной микроскопии.

Contribution of the authors

A.V. Makarov — conceptualized and defined the work's objectives, wrote the manuscript.

N.V. Lezhnin — conducted sample welding, prepared thin sections, conducted optical microscopy, and contributed to defining the work's objectives and discussing the results.

A.B. Kotelnikov — contributed to defining the work's objectives and discussing the results.

A.A. Vopneruk — contributed to defining the work's objectives and discussing the results

Yu.S. Korobov — Contributed to manuscript writing.

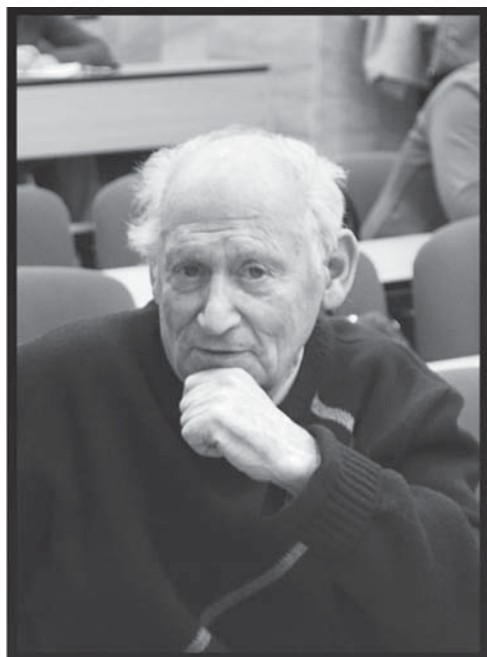
A.I. Valiullin — conducted microhardness measurements and assisted in data plotting.

E.G. Volkova — conducted transmission electron microscopy.

Статья поступила в редакцию 20.10.2023, доработана 06.11.2023, подписана в печать 10.11.2023

The article was submitted 20.10.2023, revised 06.11.2023, accepted for publication 10.11.2023

Памяти Лазаря Леоновича Рохлина



13 октября 2023 г. не стало Лазаря Леоновича Рохлина — известного ученого-металловеда, профессора, доктора технических наук, сотрудника Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва).

Лазарь Леонович внес значительный вклад в изучение и разработку новых сплавов из легких и цветных металлов. Его глубокие знания и опыт воплотились, в том числе, в бесценные работы по построению и анализу фазовых диаграмм состояния, а многолетние исследования магниевых сплавов с редкоземельными металлами по сей день служат основой для создания новых материалов с высокими прочностными и эксплуатационными характеристиками. Множество статей и обзоров Л.Л. Рохлина продолжают играть важную роль в развитии современной металлургии, открывая новые горизонты в области материаловедения.

Лазарь Леонович сотрудничал со многими учеными из разных стран мира, способствуя тем самым развитию международного сотрудничества. Он был прекрасным наставником, который передавал свои знания и опыт молодым поко-

лениям ученых, вдохновляя их на научные достижения. Терпение, трудолюбие и внимание к деталям были неотъемлемой частью его характера. Коллеги и ученики помнят его как преданного науке человека, готового всегда выслушать и помочь.

Светлая память о Лазаре Леоновиче останется в сердцах тех, кто имел счастье работать и учиться рядом с ним. Его наследие будет продолжено в работах его учеников и коллег.