

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 31, № 1, 2025

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS
METALLURGY

Vol. 31, No. 1, 2025

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 31, № 1 2025

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза 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, Sendai, Japan
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

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

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

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

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

Подписано в печать 17.03.2025. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,25
Заказ 21751. 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, 2025
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2025



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

IZVESTIYA

NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**Vol. 31, No. 1
2025**

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 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: 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

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

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, 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. Rychkov – 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, 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., 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. ФC77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – A.A. Kudinova

Executive Editor – O.V. Sosnina

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 17.03.2025. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11,25

Order 21751. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



© NUST MISIS, Moscow, 2025

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2025



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

Металлургия цветных металлов

- 5 Гантулга С., Цэнд-Аюуш Ц., Алтантуяа Б.,
Мамяченков С.В.
Полупромышленные испытания переработки
окисленных медных руд месторождения
Эрдэнэтийн Овоо методом кучного
выщелачивания
- 14 Баранов А.Н., Ёлшин В.В., Колодин А.А.,
Филиппова Е.В.
Исследование растворения золота
в цианистых растворах методами циклической
вольтамперометрии

Литейное производство

- 27 Кубанова А.Н., Икорников Д.М., Санин В.Н.,
Мартынов Д.А.
Получение литых лигатур с высоким содержанием
Cr методами центробежной СВС-металлургии
- 41 Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Никитина А.А.,
Целовальник Ю.В., Белова А.А., Колтыгин А.В.,
Белов В.Д., Хвацков Б.Е.
Влияние покрытий для карбамидных моделей на
качество оболочковых форм, полученных
с применением водных связующих

Металловедение и термическая обработка

- 58 Андреев В.А., Горшенков М.В., Наумова Е.А.,
Рогачев С.О.
Влияние ротационнойковки на структуру
и механические свойства двух эвтектических
сплавов систем Al–La и Al–Ca–La
- 67 Соколовский В.С., Ноздрачева Е.И., Кярамян К.А.,
Быков Ю.Г., Алексеев Е.Б., Салищев Г.А.
Влияние режимов горячей деформации
и термической обработки на структуру
и механические свойства сплава на основе
орторомбического алюминидатитана ВIT1

Энерго- и ресурсосбережение

- 80 Кирсанов В.А., Побережный Ю.Ф., Михайлов Н.Г.,
Сладков М.М., Готенко С.Н.
Повышение эффективности и моделирование
использования камеры дожигаания в печи
Ванюкова

Metallurgy of non-ferrous metals

- 5 Gantulga S., Tsend-Ayush Ts., Altantuyaa B.,
Mamyachenkov S.V.
Pilot tests for processing oxidized copper ores
from the Erdenetiin Ovoo deposit using
heap leaching
- 14 Baranov A.N., Elshin V.V., Kolodin A.A.,
Filippova E.V.
Investigation of gold dissolution in cyanide
solutions using cyclic voltammetry
methods

Foundry

- 27 Kubanova A.N., Ikornikov D.M., Sanin V.N.,
Martynov D.A.
Production of cast master alloys with high chromium
content using centrifugal SHS metallurgy
- 41 Bazhenov V.E., Kovyshkina E.P., Nikitina A.A.,
Tselovalnik Yu.V., Belova A.A., Koltygin A.V.,
Belov V.D., Hvatskov B.E.
Influence of coatings for urea-based patterns
on the quality of shell molds produced using colloidal
silica binders

Physical metallurgy and heat treatment

- 58 Andreev V.A., Gorshenkov M.V., Naumova E.A.,
Rogachev S.O.
Effect of rotary forging on the structure
and mechanical properties of two eutectic alloys
of the Al–La and Al–Ca–La systems
- 67 Sokolovsky V.S., Nozdracheva E.I., Kyaramyan K.A.,
Bykov Yu.G., Alekseev E.B., Salishchev G.A.
Effect of hot deformation and heat treatment
conditions on the structure and mechanical properties
of the VIT1 alloy based on orthorhombic titanium
aluminide

Energy and resource saving

- 80 Kirsanov V.A., Poberezhny Yu.F., Mikhailov N.G.,
Sladkov M.M., Gotenko S.N.
Enhancing efficiency and modeling the operation
of the afterburning chamber in the Vanyukov
furnace

УДК 669.334.6

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-5-13>

Научная статья

Research article



Полупромышленные испытания переработки окисленных медных руд месторождения Эрдэнэтийн Овоо методом кучного выщелачивания

С. Гантулга¹, Ц. Цэнд-Аюуш², Б. Алтантуяа¹, С.В. Мамяченков³

¹ Монгольский университет науки и технологий
Монголия, 14191, Улан-Батор, ул. Сухэбатора, 34

² ПГС «Предприятие Эрдэнэт»
Монголия, 61027, Орхонский аймак, г. Эрдэнэт, Площадь Дружбы

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

✉ Сергей Владимирович Мамяченков (svmamyachenkov@yandex.ru)

Аннотация: В современных условиях сокращения запасов богатых медных сульфидных руд источником минерального сырья, содержащего цветные и благородные металлы, становятся окисленные руды. При их переработке традиционным флотационным методом получают низкосортные концентраты при низком (40–60 %) извлечении металлов. Наиболее перспективным направлением переработки подобных руд является кучное выщелачивание. В результате многолетней интенсивной эксплуатации месторождения Эрдэнэтийн Овоо (г. Эрдэнэт, Монголия) в контуре карьера накоплено около 800 млн т отвалов окисленной руды со средним содержанием меди 0,45–0,48 %. Мировой опыт переработки такого техногенного сырья показывает высокую экономическую эффективность извлечения меди методом кучного выщелачивания с последующим извлечением меди из продуктивного раствора по технологии «экстракция–электролиз». Для ПГС «Предприятие Эрдэнэт» актуально проведение исследований выщелачивания окисленных руд и укрупненных испытаний технологии на руде существующих отвалов. Для решения поставленной задачи в отвалах пробурено 35 скважин (16 – в отвале № 8а и 19 – в отвале № 12), из которых получены керновые пробы. Изучен минералогический состав проб окисленной медной руды, определено влияние условий кучного выщелачивания (крупности руды, кислотности раствора и др.) на показатели перевода меди в продуктивный раствор. Для более точного определения количества меди, которое можно получить методом выщелачивания из двух отвалов, из каждой скважины отобрана составная (композиционная) проба и в 30 колоннах проведены укрупненные испытания кучного выщелачивания в открытом цикле. В результате этих испытаний для отвала № 8а извлечение меди составило от 35,8 до 69,1 % (среднее значение – 56,0 %), а для отвала № 12 – варьировалось в диапазоне 51,8–77,4 % (среднее значение – 63,6 %).

Ключевые слова: окисленная медная руда Эрдэнэтийн Овоо, минералогический анализ, кучное выщелачивание, расход серной кислоты, крупность, извлечение меди.

Для цитирования: Гантулга С., Цэнд-Аюуш Ц., Алтантуяа Б., Мамяченков С.В. Полупромышленные испытания переработки окисленных медных руд месторождения Эрдэнэтийн Овоо методом кучного выщелачивания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):5–13. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-5-13>

Pilot tests for processing oxidized copper ores from the Erdenetiin Ovoo deposit using heap leaching

S. Gantulga¹, Ts. Tsend-Ayush², B. Altantuyaa¹, S.V. Mamyachenkov³

¹ Mongolian University of Science and Technology
34 Sukhebaator Str., Ulaanbaatar 14191, Mongolia

² SOE “Erdenet Enterprise”
Friendship Square, Erdenet, Orkhon aimag 61027, Mongolia

³ Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Sergey V. Mamyachenkov (svmamyachenkov@yandex.ru)

Abstract: In the current context of declining reserves of high-grade copper sulfide ores, oxidized ores are becoming an important source of mineral raw materials containing non-ferrous and precious metals. Traditional flotation processing of these ores results in low-grade concentrates with poor metal extraction rates (40–60 %). Heap leaching is considered the most promising method for processing such ores. As a result of prolonged intensive mining at the Erdenetiin Ovoo deposit (Erdenet, Mongolia), approximately 800 million tonnes of oxidized ore dumps with an average copper content of 0.45–0.48 % have accumulated within the open-pit boundary. Global experience in processing such secondary raw materials demonstrates the high economic efficiency of copper extraction through heap leaching, followed by solvent extraction and electrowinning (SX-EW) of copper from the pregnant leach solution. For the State-owned Enterprise Erdenet, it is essential to conduct leaching studies on oxidized ores and pilot testing of this technology on the ore from existing ore dumps. To achieve this, 35 boreholes were drilled in the dumps (16 in dump No. 8a and 19 in dump No. 12), from which core samples were collected. The mineralogical composition of the oxidized copper ore samples was analyzed, and the effect of heap leaching parameters (ore particle size, solution acidity, etc.) on copper recovery into the pregnant leach solution was determined. To more accurately assess the recoverable copper from the two dumps, composite samples were collected from each borehole, and large-scale heap leaching tests were conducted in 30 open-cycle columns. The test results showed that copper extraction rate from dump No. 8a ranged from 35.8 % to 69.1 %, with an average of 56.0 %, while dump No. 12 exhibited extraction rates ranging from 51.8 % to 77.4 %, with an average of 63.6 %.

Keywords: Erdenetiin Ovoo oxidized copper ore, mineralogical analysis, heap leaching, sulfuric acid consumption, particle size, copper extraction.

For citation: Gantulga S., Tsend-Ayush Ts., Altantuyaa B., Mamyachenkov S.V. Pilot tests for processing oxidized copper ores from the Erdenetiin Ovoo deposit using heap leaching. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):5–13.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-5-13>

Введение

По состоянию на 1 января 2022 г. геологические службы горно-обогатительного предприятия с государственной собственностью (ПГС) «Предприятие Эрдэнэт» (Монголия) оценили запасы медных руд в отвалах окисленных руд № 8а и 12 месторождения Эрдэнэтийн Овоо в 49,0 млн т со средним содержанием меди 0,48 %. В недалеком будущем ПГС «Предприятие Эрдэнэт» планирует построить завод по производству катодной меди для переработки окисленной руды по технологии «кучное выщелачивание — жидкостная экстракция — электролиз (Heap Leach — Solvent Extraction/Electrowinning — HL-SX/EW).

Добытая руда, которая не соответствует кондиционным требованиям, складировалась в отвалах окисленных руд № 8а и 12 и аккумулиро-

валась в течение многих лет, что, в свою очередь, приводило к существенным изменениям свойств руды в отвалах под действием природных факторов (осадки, ветры, изменение температуры воздуха). Отобраны представительные пробы для определения содержания меди в этих отвалах, фазового состава, комплекса минералов, содержащихся в руде, их растворимости, а затем спрогнозированы возможные технико-экономические показатели кучного выщелачивания данного сырья.

Технология гидрометаллургического кучного выщелачивания (HL-SX/EW) является одной из приоритетных, отвечающих требованиям малозатратных и экологически чистых технологий переработки окисленной медной руды [1–3].

Именно на ее основе горно-обогатительная корпорация «Предприятие Эрдэнэт» предполагает строительство завода по производству катодной меди путем выщелачивания руды, полученной из месторождений отвалного происхождения [4; 5].

Руда окисленных рудных отвалов № 8а и 12 имеет относительно высокое содержание меди (0,48 %), а поскольку окисленная руда, добытая из рудника, аккумулировалась на протяжении многих лет, то она характеризуется высокой степенью окисления, обусловленной природными явлениями и климатом. Предварительные испытания по выщелачиванию отвалов проводились с 2014 г. такими организациями, как китайский институт BGRIMM и Технологическая исследовательская лаборатория (ТИЛ) при компании ООО «МАК» (Россия). Пробы для этих испытаний отбирали с поверхности отвалов методом вычерпывания с глубины 2,0–2,8 м ковшем экскаватора, а следовательно, репрезентативность такой выборки можно признать недостаточной [6; 7]. По результатам колонного выщелачивания, проведенного институтом BGRIMM, установлено, что имеется возможность выщелачивания до 40–50 % меди, а итоговые выводы испытаний ТИЛ (с привлечением дополнительных методов повышения извлечения меди) свидетельствуют о том, что методом выщелачивания можно вывести до 35–80 % общей меди в продуктивный раствор, т.е. данные по возможному извлечению меди находятся в очень широком диапазоне [8; 9].

Были проведены полупромышленные испытания с использованием проб в общей сложности из 35 скважин из отвалов № 8а и 12, отобранных на глубине 18–75 м и обладающих высокой репрезентативностью, и на основе весового соотношения каждой скважины созданы композитные пробы для последующего выщелачивания в крупногабаритных колоннах (30 колонок).

Пробоподготовка

Пробы бурового керна из отвалов № 8а и 12 пропущены через сито с отверстиями 75 мм; класс +75 мм измельчали с помощью щековой дробилки с разгрузочным зазором в 35 мм, чтобы пробы имели 100 %-ную крупность частиц –75 мм для испытаний по кучному выщелачиванию.

Последовательность пробоподготовки и химического анализа представлена на рис. 1.



Рис. 1. Последовательность пробоподготовки и химического анализа

Fig. 1. Sequence of sample preparation and chemical analysis

Полупромышленные испытания методом колонного выщелачивания

Полупромышленные испытания путем колонного выщелачивания проведены в соответствии с широко используемыми методами [10–12]. Извлечение меди зависит от многих факторов — таких, как гранулометрический состав руды, общее содержание меди, распределение первичной сульфидной и окисленной меди, минеральный состав, температура и время выщелачивания, концентрация исходного раствора, а также скорость подачи разбавленного раствора серной кислоты [13–15].

Испытания методом колонного выщелачивания проводили при следующих условиях:

- крупность руды: 100 % –75мм (80 % фракции 17,8–33,1 мм — показатель P_{80});
- продолжительность выщелачивания: 93–95 дней;
- концентрация серной кислоты: 20 г/дм³ в первые 5 дней, 15 г/дм³ на 6–10 дни, 10 г/дм³ в 11–40 дни, 5 г/дм³ в оставшийся период времени;
- скорость подачи исходного раствора: 6,1 дм³/(м²·ч);
- форма кислотного выщелачивания: равномерное орошение сверху колонны;
- количество колонок: 30 шт.

Схема проведения испытаний колонного выщелачивания показана на рис. 2.

При замедлении скорости выщелачивания меди процесс останавливали, прекращая подачу исходного раствора, а после подачи чистой воды в течение суток проводили дренаж остаточного раствора. После дренажа влажные пробы руды извлекали из колонок, сушили на открытой площадке, просеивали по стандартному методу и ана-

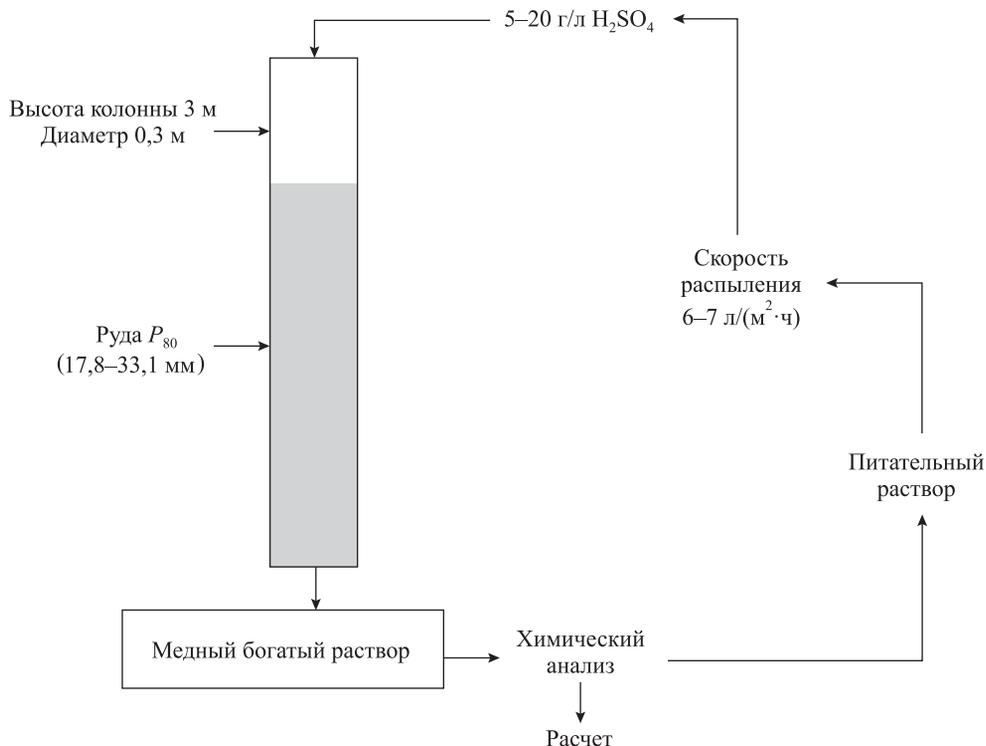


Рис. 2. Схема проведения испытаний

Fig. 2. Schematic diagram of the leaching tests

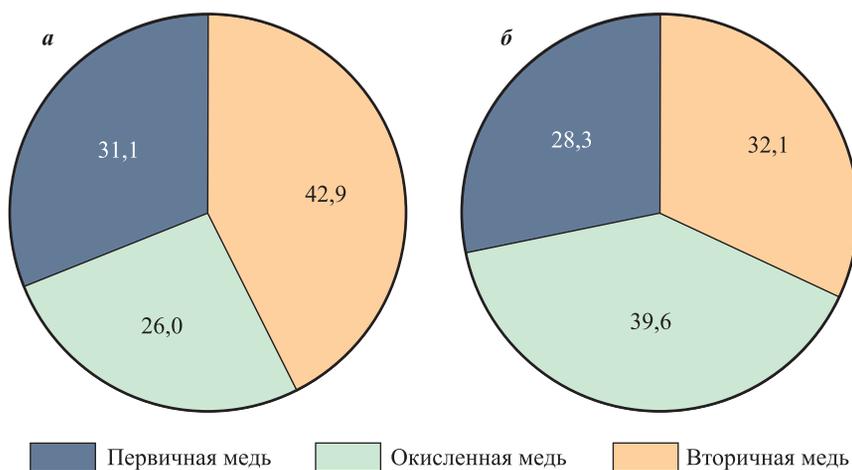


Рис. 3. Диаграмма анализов (%) медной фазы в отвалах № 8а (а) и 12 (б)

Fig. 3. Diagram of copper phase analyzes (%) in dumps No. 8a (a) and No. 12 (b)

лизировали композитные пробы (отобранные с сохранением соотношения выхода первичной пробы и крупности руды) по каждой фракции.

Минералогический анализ

Результаты анализа медных фаз показывают, что содержание первичной меди в отвале № 8а составляет 31,1 %, вторичной меди — 42,9 %, окис-

ленной меди — 26,0 %. Что касается отвала № 12, то содержание в нем первичной меди составляет в среднем 28,3 %, вторичной меди — 32,1 %, окисленной меди — 39,6 % (рис. 3).

В табл. 1 представлены результаты анализа вмещающих пород и рудных минералов, проведенного с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD) и полностью автоматического сканирующего электронного микроскопа «ТМА».

Таблица 1. Минеральный состав (%) отвалов № 8а и 12

Table 1. Mineral composition (%) of dumps No. 8a and 12

№	Вид	Минеральный состав	Номер отвала	
			8а	12
1	Нерудные минералы, слагающие горные породы	Кварц	25,8	28,7
2		Плагиоклаз	37,4	29,7
3		Полевой шпат	9,2	6,8
4		Мусковит	15,7	18,1
5		Глинистые минералы	7,43	13,05
6		Карбонаты	0,36	0,35
7		Другие минералы	1,27	1,34
8	Рудные минералы	Пирит	1,48	0,66
9		Медные минералы	0,82	0,76
10		Гематит	0,32	0,36
11		Сфалерит	0,13	0,14
12		Молибденит	0,02	0,01
			100	100

Минеральный состав каждого отвала существенно различался по содержанию основных породообразующих минералов — таких, как кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, мусковит, пирит, но был сходен по содержанию других минералов.

Минералы меди представлены наростами, плотно сросшимися с агрегатами неправильной формы. В пространственном соотношении наблюдается тенденция вытеснения и замещения ковеллином зерен халькопирита и пирита в нерудных минералах.

Результаты полупромышленных испытаний

Зависимость между извлечением меди и временем выщелачивания приведена на рис. 4.

Очевидно, что для окисленных рудных отвалов № 8а и 12 в первые 17 дней процесс перехода меди в раствор проходил достаточно быстро, а затем начинал стабилизироваться.

На рис. 5 показаны общее извлечение меди и извлечение меди, усредненное для каждой фазы и по каждому классу крупности.

Общей закономерностью является тот факт, что окисленные минералы меди во всех классах

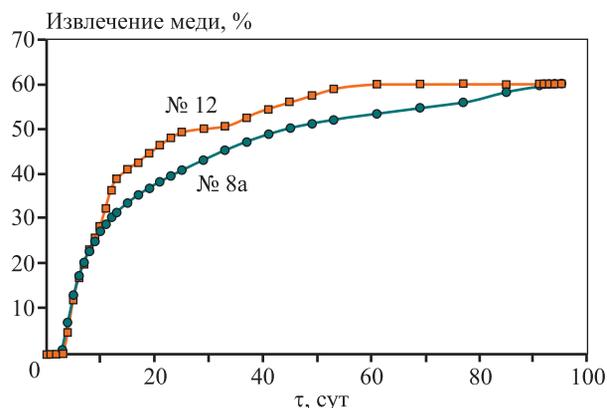


Рис. 4. Извлечение меди в процессе выщелачивания

Fig. 4. Copper extraction rate during the leaching process

крупности обладают хорошей растворимостью, а первичная и вторичная сульфидная медь переходит в раствор относительно хуже. Извлечение меди в раствор максимально для проб с крупностью —6,3 мм, для крупности от —25 до +6,3 мм извлечение можно характеризовать как умеренное, а для более крупных частиц — как минимальное. Это связано с тем, что скорость выщелачивания в гетерогенной системе сильно зависит от площади поверхности реакции. Кроме того, из-за наличия большого количества частиц минералов меди в мелких фракциях, освободившихся из породообразующих материалов, создаются хорошие условия для эффективного взаимодействия с серной кислотой, что, в свою очередь, послужило интенсификации процесса выщелачивания [16–20].

Для проб полупромышленных испытаний методом колонного выщелачивания рассчитаны значения извлечения металла, проведены химические анализы для этих проб и определены значения крупности загруженных проб (P_{80}) отвалов № 8а и 12, которые приведены в табл. 2 и 3.

Для отвала № 8а извлечение меди составило 35,8–69,1 % при расходе кислоты 2,0–22,6 кг/т (среднее значение — 23,11 кг/т). Крупность руды представлена величиной P_{80} (размер ячейки сита, через которое просеивается 80 % от всего исходного материала) и находится в пределах 17,8–33,1 мм. По отвалу № 12 извлечение меди составило от 51,81 до 77,4 %, расход кислоты — в пределах 22,8–24,6 кг/т при среднем расходе в 23,3 кг/т, а значение показателя P_{80} находилось в диапазоне 18,1–29,3 мм.

Извлечение меди рассчитывали двумя способами в зависимости от содержания в сухом остатке

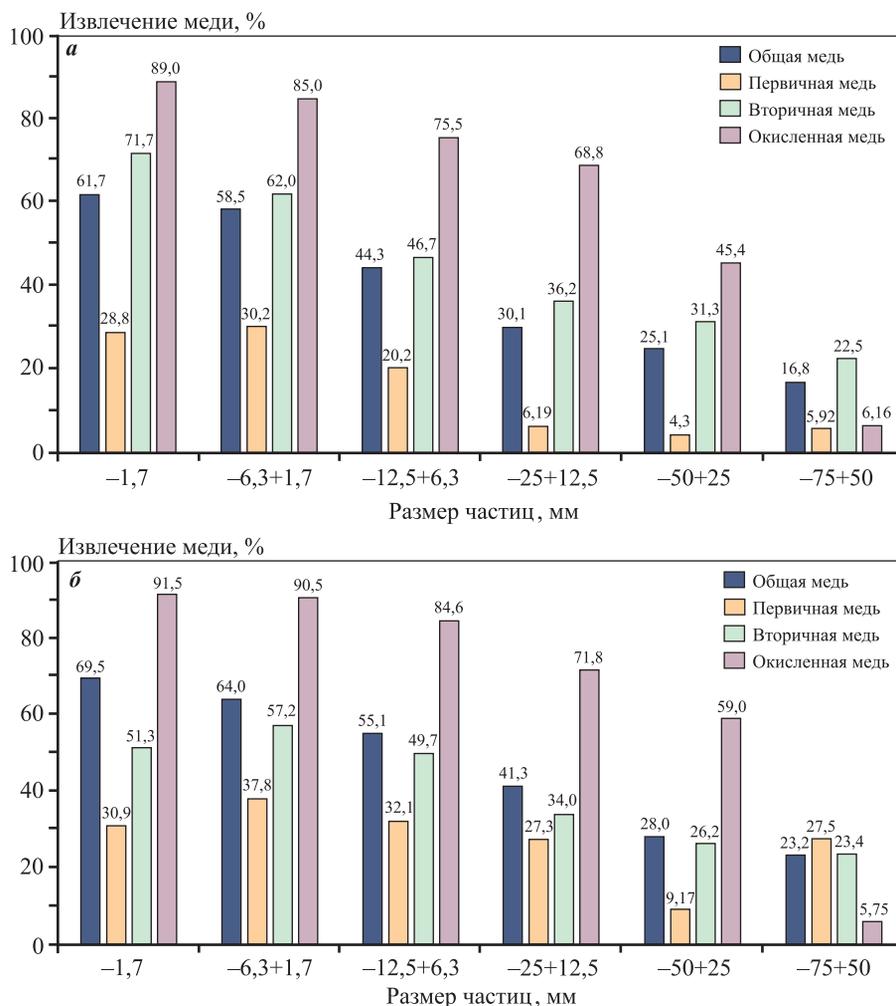


Рис. 5. Диаграмма общего извлечения меди и извлечения меди по каждой фракции для отвала № 8а (а) и отвала № 12 (б)

Fig. 5. Diagram of total copper recovery and copper extraction rate by particle size fraction for dump No. 8a (a) and dump No. 12 (b)

после выщелачивания и содержания в продуктивном растворе [21]:

— сравнение содержания меди в сухом остатке после выщелачивания с содержанием меди в пробах до выщелачивания;

— сравнение количества меди в общем растворе, собранном во время выщелачивания, с количеством меди в пробе до выщелачивания.

Выводы

1. Если ранее среднее содержание меди в отвалах окисленных руд № 8а и 12 месторождения Эрдэнэтийн Овоо было определено с использованием программного обеспечения «Micromine» как 0,47–0,49 %, а степень окисления — 14,7–20,5 %, то по результатам данной работы среднее содержание меди составило 0,30–0,38 %, а степень окисле-

ния — 25,6–41,2 %, что доказывает влияние природных факторов на изменение свойств руды в отвалах. Установлено, что скорость окисления руды в месторождениях отвального происхождения в Эрдэнэтском районе составляет >0,6 % в год.

2. Согласно результатам полупромышленных испытаний при колонном выщелачивании, извлечение меди составило от 35,8 до 69,1 % для отвала № 8а со средним значением в 56,0 %, а для отвала № 12 — в пределах 51,8–77,4 % со средним значением в 63,6 %. Ввиду того, что отвал № 12 характеризуется более высокой степенью окисления, то и извлечение меди оказалось более высоким по сравнению с отвалом № 8а.

3. В пробах скважин отвалов окисленных руд № 8а и 12 содержание кварца составило соответственно 25,8 и 28,7 %, плагиоклаза — 37,4 и 29,7 %, калиевого полевого шпата — 9,2 и 6,8 %,

Таблица 2. Обобщенные результаты испытаний (отвал № 8а)

Table 2. Generalized test results (dump no. 8a)

№	Время, сут	Размер частиц R_{80} , мм	$Cu_{общ}$	Фазовый анализ, %			$Fe_{общ}$	Извлечение, %	
				$Cu_{перв}$	$Cu_{окисл}$	$Cu_{втор}$		Cu	Fe
1	95	18	0,36	26,4	25,6	48,0	3,17	54,5	2,5
2	95	25	0,26	29,3	27,4	42,9	3,28	61,7	3,4
3	95	22	0,29	28,1	31,5	40,1	2,91	68,1	8,3
4	95	18	0,34	35,2	34,6	29,9	2,96	50,8	4,1
5	95	27	0,45	20,3	27,1	52,6	2,56	69,1	10,5
6	95	33	0,29	34,3	23,1	42,7	2,84	61,0	8,7
7	95	21	0,32	25,0	36,4	38,6	2,63	54,7	8,6
8	95	25	0,28	28,3	20,4	51,3	3,27	57,3	5,1
9	95	25	0,27	35,1	18,7	46,3	2,96	46,5	6,6
10	93	22	0,25	37,5	15,1	47,4	2,99	47,5	8,6
11	93	21	0,32	26,7	32,6	40,7	3,11	60,7	6,0
12	95	18	0,27	46,4	16,1	37,1	3,31	35,8	8,4
13	95	19	0,25	34,4	24,3	41,3	3,10	50,0	6,4
14	93	20	0,29	18,9	25,2	55,9	3,61	66,1	10,2
Средние значения		22	0,30	30,5	25,6	43,9	3,05	56,0	7,0

Таблица 3. Обобщенные результаты испытаний (отвал № 12)

Table 3. Generalized test results (dump no. 12)

№	Время, сут	Размер частиц R_{80} , мм	$Cu_{общ}$	Фазовый анализ, %			$Fe_{общ}$	Извлечение, %	
				$Cu_{перв}$	$Cu_{окисл}$	$Cu_{втор}$		Cu	Fe
1	95	19	0,29	22,3	58,9	18,8	2,35	72,0	6,0
2	95	22	0,37	27,4	29,1	43,5	2,76	54,0	13,0
3	95	25	0,33	24,8	40,2	35,0	2,84	63,7	10,4
4	95	27	0,44	28,7	33,7	37,6	2,47	62,9	10,3
5	95	25	0,55	26,2	46,2	27,6	2,83	65,4	11,8
6	95	29	0,60	23,7	42,1	33,9	3,29	67,3	7,6
7	95	21	0,37	27,9	33,0	38,9	2,74	55,4	8,1
8	95	23	0,27	30,8	40,2	28,9	2,99	60,9	6,0
9	95	19	0,42	25,3	45,2	29,6	2,92	77,4	7,8
10	95	24	0,34	28,4	39,5	32,5	2,59	67,0	9,4
11	95	18	0,45	20,4	50,0	29,6	3,10	60,6	5,8
12	95	21	0,40	22,7	46,3	31,0	2,93	60,9	9,9
13	95	24	0,31	36,5	32,3	31,6	2,21	59,2	9,8
14	95	29	0,42	23,9	35,4	40,7	2,00	67,6	14,8
15	95	21	0,28	32,0	34,5	33,8	2,64	51,8	10,0
16	95	23	0,28	33,9	50,9	15,2	2,57	71,2	9,4
Средние значения		23	0,38	27,1	41,1	31,8	2,70	63,6	9,4

мусковита — 15,7 и 18,1 %, пирита — 1,48 и 0,66 %. При обобщении минерального состава по каждому отвалу основные породообразующие минералы (кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат и мусковит) существенно различались по содержанию, но были сходны по содержанию других ми-

нералов. Отвал № 8а отличался высоким содержанием пирита и наличием сульфидных минералов с относительно более крупными частицами. Характерной особенностью проб отвала № 12 является то обстоятельство, что пирит представлен относительно малым количеством частиц, зерна суль-

фидных минералов были уменьшенных размеров, а халькопирит наблюдался в виде окаймлений вторичными медными минералами.

4. Важное влияние на извлечение меди при кучном выщелачивании оказывают крупность рудных частиц и распределение медных фаз. Для двух отвалов около 60 % от общего количества растворенной меди приходится только на крупность класса –1,7 мм, которая составляет менее 30 % от общего веса руды. Однако выход крупных классов при грохочении и извлечение меди из крупнозернистых классов оставались низкими.

5. Установлено, что при превышении 30 мас. % мелкозернистого класса –1,7 мм повышается риск снижения растворопроницаемости. Мелкозернистые материалы, которые оказывают большое влияние на извлечение меди, могут быть подвержены процессу агломерации для улучшения проницаемости раствора и увеличения извлечения меди.

6. В дальнейшем, используя результаты испытаний методом колонного выщелачивания, проведенных на рудах месторождения Эрдэнэтийн Овоо, возникает необходимость разработки математической модели [22], определяющей взаимосвязь между факторами, влияющими на извлечение меди. С помощью такой модели планируется изучить возможность извлечения меди методом кучного выщелачивания за короткий период времени.

Список литературы/References

1. Пурэвдаш М. Перспективы гидрометаллургической переработки окисленных медных руд и сульфидных медных концентратов как составная часть новой технологии комплексной переработки месторождения «Эрдэнэтийн Овоо». *Записки Горного института*. 2011;189:313–316.
Purevdash M. Prospects for hydrometallurgical processing of oxidized copper ores and sulfide copper concentrates as an integral part of the new technology for complex processing of the Erdenetiin Oovo deposit. *Zapiski Gornogo Instituta*. 2011;189:313–316. (In Russ.).
2. Bartos P.J. SX-EW copper and the technology cycle. *Resources Policy*. 2002;28(3-4):85–94.
[https://doi.org/10.1016/S0301-4207\(03\)00025-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4207(03)00025-4)
3. Ansah E.O., Jyoti A., Black J.R., Haese R.R. The importance of reaction mechanisms and coupled dissolution with reprecipitation (CDR) reactions when modelling copper leaching in heap systems. *Minerals Engineering*. 2023;203:108357.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108357>
4. Trujillo J.Y., Cisternas L.A., Galves E.D., Mella-do M.E. Optimal design and planning of heap leaching process. Application to copper oxide leaching. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014;92(2):308–317.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.07.027>
5. Mortazavi A., Abbasloo Z., Ebrahimi L., Keshavars A., Masoomi A. Geotechnical investigation and design of leaching heap No. 2, Meydook copper mine, Iran. *Minerals Engineering*. 2015;79:185–195.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.06.010>
6. Robertson S.W., Staden P.J., Cherkaev A., Petersen J. Properties governing the flow of solution through crushed ore for heap leaching. *Hydrometallurgy*. 2022; 208:105811.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105811>
7. Lizama H.M. In-situ leaching of copper from spent heaps. *Hydrometallurgy*. 2023;215:105997.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105997>
8. Дамдинжав Ж., Сизяков В.М., Бричкин В.П., Андреев Е.Е., Бодуэн А.Я. Практика применения кучного выщелачивания труднообогатимых руд месторождения «Эрдэнэтийн Овоо». *Обогащение руд*. 2009;(5):3–5.
Damdinzhav Zh., Sizyakov V.M., Brichkin V.P., Andreev E.E., Boduen A.Ya. Practice of heap leaching of refractory ores of the Erdenetiin Oovo deposit. *Obogashchenie rud*. 2009;(5):3–5. (In Russ.).
9. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медноцинковых руд. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 346 с.
10. Column Leaching Procedure. <https://www.911metallurgist.com/hydrometallurgy-testing/> (accessed: 01.03.2024).
11. Staden P.J., Kolesnikov A.V., Petersen J. Comparative assessment of heap leach production data — 1. A procedure for deriving the batch leach curve. *Minerals Engineering*. 2017;101:47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.009>
12. Robertson S.W. Development of an integrated heap leach solution flow and mineral leaching model. *Hydrometallurgy*. 2017;169:79–88.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.010>
13. Wang L., Yin S., Wu A. Ore agglomeration behavior and its key controlling factors in heap leaching of low-grade copper minerals. *Journal of Cleaner Production*. 2021;279:123705.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123705>
14. Apua M.C., Mapilane S. Leaching kinetics and predictive models for elements extraction from copper oxide ore in sulphuric acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021;121:313–320.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.005>
15. Liu W., Hashemzadeh M. Solution flow behavior in re-

- sponse to key operating parameters in heap leaching. *Hydrometallurgy*. 2017;169:183–191. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.007>
16. Kimball B.E., Rimstidt J.D., Brantley S.L., Chalcopyrite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry*. 2010;25(7):972–983. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.03.010>
 17. Cerqueira B., Covelo E.F., Rúa-Díaz S. Contrasting mobility of arsenic and copper in a mining soil: A comparative column leaching and pot testing approach. *Journal of Environmental Management*. 2022;318:115530. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115530>
 18. Lizama H.M. How copper dump leaching works. *Minerals Engineering*. 2021;171:107075. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107075>
 19. Ansah E.O., Jyoti A., Black J.R., Haese R.R. The importance of reaction mechanisms and coupled dissolution with reprecipitation (CDR) reactions when modelling copper leaching in heap systems. *Minerals Engineering*. 2023;203:108357. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023/108357>
 20. Lichtner P.C. The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988;52:143–165. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90063-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90063-4)
 21. Dzhartaeva I., Massakbayeva S. Investigation of factors affecting the process of heap leaching of copper ores. *Polish Journal of Science*. 2021;40:13–16.
 22. Jamsa-Jounela S.L., Cziprian Z. Heap leaching simulation. In: *IFAC Symposium on Automation in Mining, Mineral and Metal Processing*. Cologne, Germany, 1998. P. 43–48. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)35854-8](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)35854-8)

Информация об авторах

Самбуу Гантулга – магистр технических наук, ведущий инженер Проектной единицы, Производственно-технологический парк, ПГС «Предприятие Эрдэнэт». E-mail: gantulga.s@erdenetmc.mn

Цэрэндагва Цэнд-Аюуш – к.т.н, начальник отдела развития ПГС «Предприятие Эрдэнэт». E-mail: ts.tsendayush@erdenetmc.mn

Бямбасурэн Алтантуяа – к.т.н., профессор, преподаватель кафедры геологии и горной промышленности, Монгольский университет науки и технологии. <https://orcid.org/0000-0002-8414-9114?lang=en> E-mail: altantuyaa@must.edu.mn

Сергей Владимирович Мамяченков – д.т.н., заведующий кафедрой металлургии цветных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. <https://orcid.org/0000-0002-4458-3792> E-mail: svmamychenkov@yandex.ru

Information about the authors

Sambuu Gantulga – Master of science in engineering, Senior Engineer of the Technological park project unit, SOE “Erdenet Enterprise”. E-mail: gantulga.s@erdenetmc.mn

Tserendagva Tsend-Ayush – Ph.D, Head of the Development Department, SOE “Erdenet Enterprise”. E-mail: ts.tsendayush@erdenetmc.mn

Byambasuren Altantuyaa – Ph.D, Professor, Lecturer of the Institute of geology and mining engineering, Mongolian University of Science and Technology. <https://orcid.org/0000-0002-8414-9114?lang=en> E-mail: altantuyaa@must.edu.mn

Sergey V. Mamyachenkov – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin. <https://orcid.org/0000-0002-4458-3792> E-mail: svmamychenkov@yandex.ru

Вклад авторов

С. Гантулга – проведение экспериментов, приготовление исходных образцов, участие в обсуждении результатов, подготовка текста, формулировка выводов.

Ц. Цэнд-Аюуш – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Б. Алтантуяа – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

С.В. Мамяченков – обработка результатов, редактирование текста статьи.

Contribution of the authors

S. Gantulga – conducted experiments, prepared initial samples, participated in the discussion of results, drafted the manuscript, and formulated the conclusions.

Ts. Tsend-Ayush – defined the research objectives and participated in the discussion of results.

B. Altantuyaa – participated in the discussion of results and contributed to writing the manuscript.

S.V. Mamyachenkov – processed the results and edited the manuscript.

Статья поступила в редакцию 26.02.2024, доработана 28.08.2024, подписана в печать 20.11.2024

The article was submitted 26.02.2024, revised 28.08.2024, accepted for publication 20.11.2024

УДК 662.7.662.242

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Научная статья

Research article



Исследование растворения золота в цианистых растворах методами циклической вольтамперометрии

А.Н. Баранов¹, В.В. Ёлшин¹, А.А. Колодин¹, Е.В. Филиппова²

¹ Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

² Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору
Россия, 125993, г. Москва, ул. Таганская, 34, стр. 1

✉ Анатолий Никитич Баранов (baranov@istu.edu)

Аннотация: Представлены результаты исследования растворения золота в цианистых растворах с применением метода циклической вольтамперометрии. Разработана методика исследования механизма выщелачивания золота в цианистых растворах путем определения зависимости силы тока от потенциала при различных концентрациях цианида натрия и кислорода. Известно, что с повышением электродного потенциала ток растворения золота возрастает до потенциала пассивации, а затем резко снижается в связи с образованием оксидной пленки, и происходит пассивация золота. Установлено, что максимальное значение тока пассивации достигается при концентрациях кислорода и цианида натрия в растворе 7,5 и 300–400 мг/дм³ соответственно. Определены математические зависимости потенциала и тока пассивации от концентраций цианида натрия и кислорода, которые описываются полиномиальными уравнениями с коэффициентами аппроксимации $R^2 > 0,7$. При смене направления поляризации полярность тока меняется, и образуется катодная кривая с максимумом при потенциале депассивации, которая связана с растворением пассивной пленки золота. Потенциал и ток депассивации слабо зависят от концентрации цианида натрия. Циклическая вольтамперная кривая заканчивается в начальной точке при том же значении тока и потенциала, что свидетельствует об удалении оксидной пленки с поверхности золота. Толщина оксидной пленки установлена расчетными методами с учетом количества пропущенного электричества и составляет 0,007 мкм. Металлографические исследования показали, что толщина пленки этим методом не определяется. Дифрактограмма поверхности золота свидетельствует о том, что образующаяся пассивная пленка после нагрева до температуры 125 °С имеет кристаллохимическую формулу $\text{Na}_{0,66}\text{Au}_{2,66}\text{O}_4$. Показана возможность повышения извлечения золота из упорных руд путем электрохимической обработки щелочи.

Ключевые слова: золото, цианирование, кислород, электрохимия, потенциостат, пассивация, депассивация, ток, потенциал, электронный микроскоп, циклическая вольтамперометрия, дифрактограммы, окислительно-восстановительный потенциал.

Для цитирования: Баранов А.Н., Ёлшин В.В., Колодин А.А., Филиппова Е.В. Исследование растворения золота в цианистых растворах методами циклической вольтамперометрии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):14–26.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Investigation of gold dissolution in cyanide solutions using cyclic voltammetry methods

A.N. Baranov¹, V.V. Elshin¹, A.A. Kolodin¹, E.V. Filippova²

¹ Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

² Federal Service for Environmental, Industrial and Nuclear Supervision
1 Bld, 34 Taganskaya Str., Moscow 125993, Russia

✉ Anatoly N. Baranov (baranov@istu.edu)

Abstract: The study presents the results of gold dissolution in cyanide solutions using the cyclic voltammetry method. A methodology was developed to investigate the mechanism of gold leaching in cyanide solutions by determining the relationship between current and potential

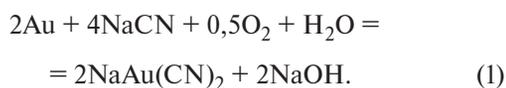
under varying cyanide and oxygen concentrations. It is known that as the electrode potential increases, the gold dissolution current rises until the passivation potential is reached, after which it sharply decreases due to the formation of an oxide film, resulting in gold passivation. It was established that the maximum passivation current is achieved at oxygen and sodium cyanide concentrations of 7.5 mg/dm³ and 300–400 mg/dm³, respectively. Mathematical relationships for the passivation potential and current as functions of sodium cyanide and oxygen concentrations were determined, described by polynomial equations with approximation coefficients $R_2 > 0.7$. When the polarization direction is reversed, the current polarity changes, producing a cathodic curve with a peak at the depassivation potential, corresponding to the dissolution of the passive gold film. The depassivation potential and current show weak dependence on sodium cyanide concentration. The cyclic voltammetric curve terminates at the initial point with the same current and potential values, indicating the complete removal of the oxide film from the gold surface. The oxide film thickness, calculated based on the amount of passed charge, was found to be 0.007 μm. Metallographic studies demonstrated that the film thickness could not be determined by this method. A gold surface diffractogram revealed that the passive film formed after heating to 125 °C has the crystallochemical formula Na_{0,66}Au_{2,66}O₄. The study highlights the potential for enhancing gold recovery from refractory ores through electrochemical treatment in alkaline conditions.

Keywords: gold, cyanidation, oxygen, electrochemistry, potentiostat, passivation, depassivation, current, potential, electron microscope, cyclic voltammetry, XRD patterns, redox potential.

For citation: Baranov A.N., Elshin V.V., Kolodin A.A., Filippova E.V. Investigation of gold dissolution in cyanide solutions using cyclic voltammetry methods. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):14–26. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-14-26>

Введение

В настоящее время основным способом извлечения золота из рудного сырья остается процесс цианирования. Он заключается в выщелачивании благородных металлов с помощью разбавленных растворов цианистых солей в присутствии кислорода воздуха по реакции [1]



Растворение золота происходит по электрохимическому механизму, при котором ионизация атомов металла зависит от электродного потенциала. Электрохимические исследования растворения золота в цианистых растворах при различных концентрациях кислорода проведены в работах [2–4]. Известно, что при повышении анодного потенциала возрастает сила тока, а значит, и растворение золота по закону Фарадея. При достижении определенного потенциала наблюдается резкое снижение силы тока в результате пассивации золота, и это значение потенциала определяется как потенциал пассивации ($E_{\text{пас}}$). Причиной возникновения пассивного состояния можно считать образование в определенных условиях защитного слоя на поверхности металла в результате взаимодействия с окружающей средой. Исследования коррозии металлов показали, что скорость растворения металлов увеличивается с ростом концентрации кислоты и резко, почти скачкообразно, снижается при достижении некоторой определенной доли окислителя, что хорошо изучено для железа, алюминия, хрома и других металлов в растворах кислот [5]. Это явление установлено для различных металлов, в том числе и золота, путем снятия потенциостатических поля-

ризационных зависимостей [6]. В настоящее время для более детальных исследований механизма процессов коррозии используют циклическую вольтамперометрию (ЦВА) [7–11]. Методами ЦВА изучено электрохимическое поведение электродов из различных материалов, например стеклогуглерода, графена/стеклогуглерода с нанесенными Au-наночастицами [12], однако для процессов растворения золота в цианистых растворах эти сведения отсутствуют.

Вопрос интенсификации процесса цианирования золота имеет важное значение, для чего используются гидроакустические [12], автоклавные [13–15], электрохимические [16], фотохимические [14] и иные методы воздействия на процессы растворения золота [17–22], которые в той или иной степени сводятся к изменению электродного потенциала благородного металла. Поэтому исследование механизма электрохимического растворения золота в тех или иных условиях с применением ЦВА являются весьма актуальными. Цель настоящей работы состоит в исследовании кинетики растворения золота в цианистых растворах путем ЦВА-измерений для определения механизма растворения и образования пассивных пленок на поверхности золота при различных концентрациях кислорода и цианистого натрия.

Методика экспериментов

Проведение электрохимических исследований путем снятия ЦВА-зависимостей в цианистых растворах осуществляли с помощью потенциостат-гальваностата марки ПИ-50-PRO. Для этого использовали ячейку объемом 0,5 дм³,

в которую устанавливали рабочий золотой электрод площадью 0,567 см², вспомогательный платиновый электрод марки ЭПВ-1, сравнительный хлорсеребряный электрод ЭВП-08 и датчик концентрации растворенного кислорода WTW FDO 925. Концентрацию кислорода в ячейке регулировали путем подачи аргона или сжатого воздуха.

Для проведения опытов были подготовлены растворы с концентрацией NaCN от 20 до 500 мг/дм³ и pH = 10,0–10,5. Золотой электрод помещали на максимально возможную глубину до вращающейся магнитной мешалки. Для снижения диффузионного сопротивления растворения золота применяли высокую скорость оборотов мешалки (650 об/мин) и разверстки потенциала (3,74 мВ/с). В ячейку наливали раствор 0,450 дм³ с определенной концентрацией NaCN. Исходная концентрация кислорода в растворе составляла 7,5 мг/дм³. Для изменения концентрации кислорода подавали аргон.

На потенциостате ПИ-50-PRO выставляли область поляризации от 100 до 1000 мВ в прямом и обратном направлении при скорости разверстки 3,74 мВ/с. После снятия ЦВА-кривых в раствор подавали газ аргон для отвода кислорода из раствора до определенной концентрации и повторно проводили ЦВА-измерения. Таким образом, концентрация кислорода ступенчато снижалась от 7,5 до 0,01 мг/дм³. По окончании опыта раствор сливали, ячейку промывали. Перед проведением опыта и после его завершения производилось измерение концентрации NaCN методом титрования. Таким образом, для всех подготовленных растворов с различной концентрацией NaCN были получены ЦВА-кривые при разных содержаниях кислорода в растворе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ЦВА-кривые с приведением потенциалов относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭС).

Анализ типичных зависимостей ЦВА на рис. 1 позволил установить потенциалы пассивации ($E_{\text{пас}}$), которые соответствуют максимальному анодному току ($I_{\text{пас}}$). При обратном ходе ЦВА-кривых от 1000 до 100 мВ происходит смена полярности тока, и при максимальном катодном токе депассивации ($I_{\text{деп}}$) можно определить потенциалы депассивации ($E_{\text{деп}}$).

Известно [5], что плотность тока является то-

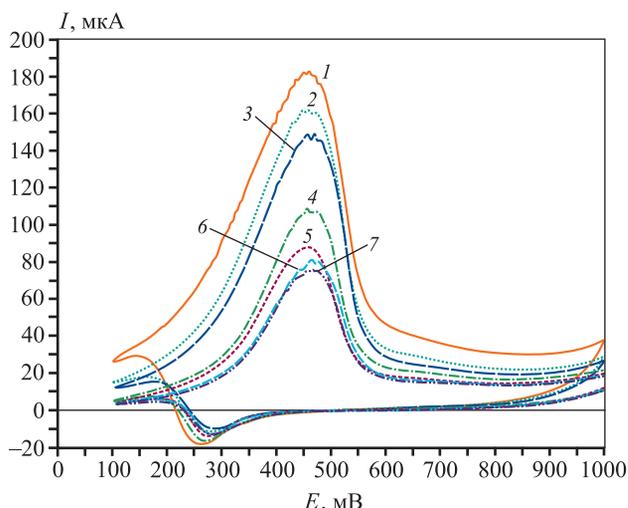


Рис. 1. Пример типичных циклических вольт-амперных зависимостей при концентрации $C_{\text{NaCN}} = 200 \text{ мг/дм}^3$

$C_{\text{O}_2}, \text{ мг/дм}^3$: 1 – 7,5; 2 – 3,0; 3 – 2,0; 4 – 1,3; 5 – 0,8; 6 – 0,4; 7 – 0,05

Fig. 1. Example of typical cyclic voltammograms at NaCN concentration of 200 mg/dm³

$C_{\text{O}_2}, \text{ mg/dm}^3$: 1 – 7.5; 2 – 3.0; 3 – 2.0; 4 – 1.3; 5 – 0.8; 6 – 0.4; 7 – 0.05

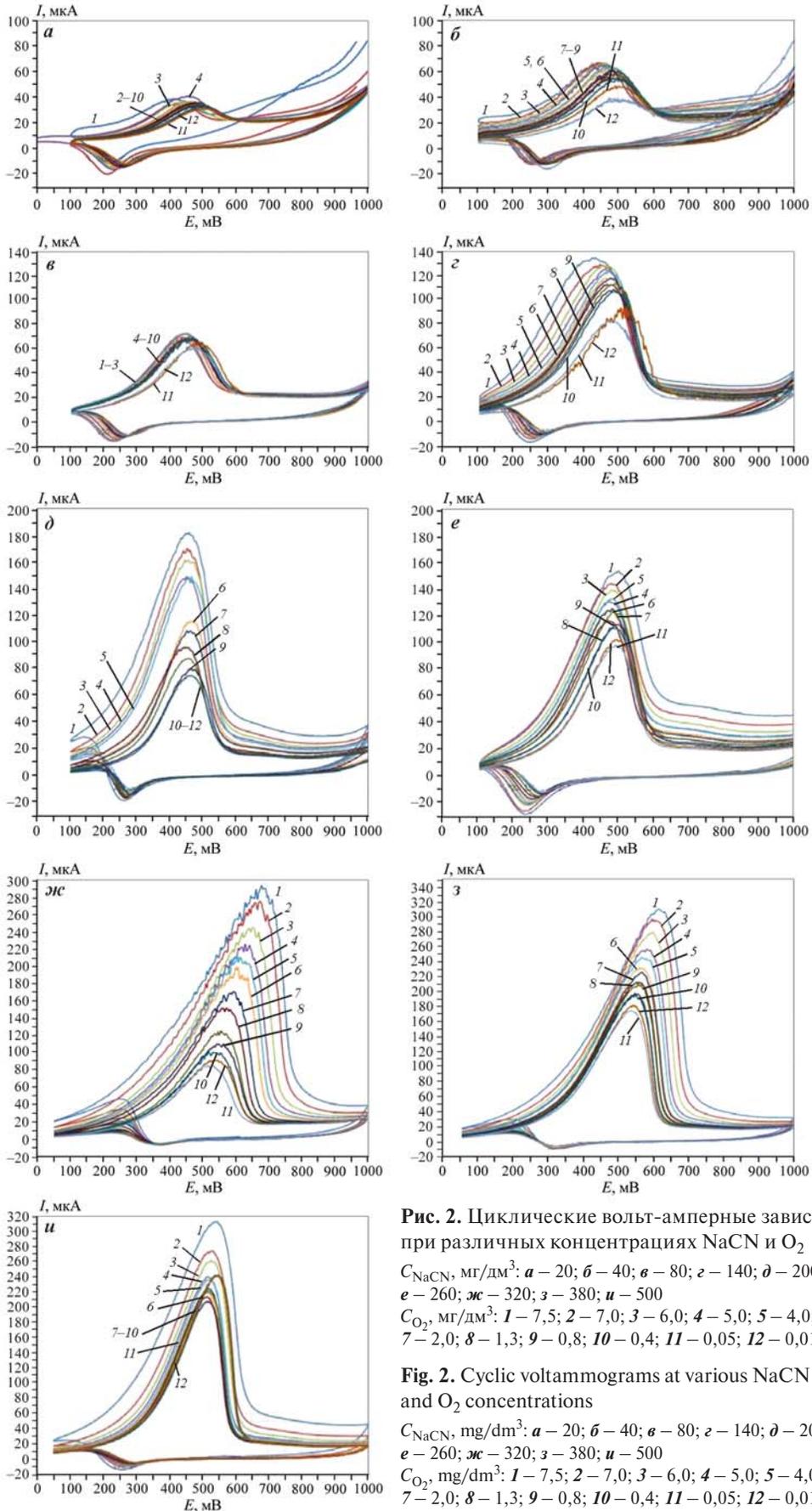
ковым показателем массовой скорости электрохимической коррозии (K_M), и это можно применить к процессу выщелачивания золота, которое также протекает самопроизвольно в цианистых растворах:

$$K_M = qIt/S. \tag{2}$$

Здесь $K_M = m/(St)$ — скорость коррозии, г/(см²·с); m — количество растворенного золота, г; $S = 0,567 \text{ см}^2$ — площадь электрода; t — время, с; $i = I/S$ — плотность тока, А/см²; q — электрохимический эквивалент золота, равный атомной массе золота (A), деленной на число электронов (n) и число Фарадея (F): $q = A/(nF) = 196,967/(1 \cdot 96500) = 0,00204 \text{ г/(А} \cdot \text{с)}$.

Скорость коррозии золота в начальный момент ЦВА-измерений (рис. 1) составляла $I/S = 29/0,567 = 51 \text{ мкА/см}^2$, а при достижении потенциала пассивации — $K_M = 180/0,567 = 317,5 \text{ мкА/см}^2$. Это свидетельствует о том, что скорость растворения золота может быть повышена в 6,2 раза при сдвиге электродного потенциала золота на 350 мВ в положительную сторону. Дальнейшее увеличение потенциала до 600 мВ приводит к снижению растворения золота в результате образования пассивной пленки.

В настоящее время известны две теории о природе пассивирующего слоя — это так называемые



фазовая и адсорбционная теории пассивности. В соответствии с фазовой теорией, пассивность является следствием образования на поверхности металла сравнительно толстой фазовой пленки, состоящей из продуктов коррозии, изолирующей металл от коррозионной среды. Определяющее влияние потенциала на возможность перехода металла в пассивное состояние фазовая теория связывает с изменением состава и кристаллической структуры продуктов коррозии, а следовательно, и защитных свойств образуемых ими пленок, при повышении потенциала электрода. Однако не всегда на поверхности металла, находящегося в пассивном состоянии, удается обнаружить самостоятельную фазовую пленку. Согласно адсорбционной теории, металл переходит в пассивное состояние в результате образования на его поверхности хемосорбированного слоя окислителя, например кислорода. Считаем, что эти теории справедливы и для процессов растворения золота, и их необходимо учитывать при выщелачивании золота.

Для установления механизма пассивации золота на рис. 2 приведены результаты ЦВА-измерений в растворах NaCN с различной концентрацией кислорода (потенциалы указаны в мВ относительно ХСЭС).

Согласно анализу ЦВА-зависимостей (см. рис. 2), при различных концентрациях цианида натрия наблюдается максимум тока, который соответствует потенциалу пассивации. При снижении потенциала от 1000 до 100 мВ ток меняет полярность, что свидетельствует о растворении пассивной пленки, и максимальный катодный ток, так называемый ток депассивации ($I_{\text{деп}}$), достигается при потенциале депассивации ($E_{\text{деп}}$). Исходя из полученных результатов (рис. 2) определены зависимости тока и потенциала пассивации и депассивации от концентрации цианида натрия при концентрации кислорода 7,5 мг/дм³, которые представлены на рис. 3. Эти зависимости (рис. 3) описываются полиномиальными уравнениями следующего вида:

$$E_{\text{пас}} = 360,93 + 1,0621C_{\text{NaCN}} - 0,0011C_{\text{NaCN}}^2, \quad R^2 = 0,6587, \quad (3)$$

$$I_{\text{пас}} = 12,637 + 0,9925C_{\text{NaCN}} - 0,0012C_{\text{NaCN}}^2, \quad R_2 = 0,7342, \quad (4)$$

$$E_{\text{деп}} = 229,9 + 0,3791C_{\text{NaCN}} + 0,00060012C_{\text{NaCN}}^2, \quad R_2 = 0,1954, \quad (5)$$

$$I_{\text{деп}} = 13,069 + 0,0723C_{\text{NaCN}} + 0,3797C_{\text{NaCN}}^2, \quad R^2 = 0,3797. \quad (6)$$

Анализ полученных зависимостей на рис. 3, а, б свидетельствует о том, что они описываются полиномиальными уравнениями с коэффициентом аппроксимации порядка 0,7 и являются значимыми, в то время как процессы депассивации ($R_2 < 0,4$) не значимы (рис. 3, в, г). Можно сделать вывод, что растворение пассивной пленки не зависит от концентрации цианида. Максимальные токи пассивации по уравнению (4) достигаются при $C_{\text{NaCN}} = 400$ мг/дм³. Однако визуально наблюдаются два максимума при концентрациях цианида 200 и 400 мг/дм³. Возможно, это связано с высокой неопределенностью определения тока пассивации, и для повышения достоверности данных требуется применение статистических методов обработки результатов.

В процессе экспериментов контролировали изменение концентрации цианида в растворе до и после снятия серии кривых ЦВА при различных концентрациях цианида. На рис. 4 приведены результаты снижения концентрации NaCN в % от начальной ее величины в ходе ЦВА-измерений при изменении кислорода от 7,5 до 0,01 мг/дм³ согласно рис. 2.

Изменение концентрации цианида натрия в зависимости от начальной его концентрации описывается полиномиальной зависимостью:

$$C_{\text{NaCN}} = 0,2776C_{\text{н NaCN}} - 0,0004C_{\text{н NaCN}}^2 - 28,584, \quad R_2 = 0,9649. \quad (7)$$

Максимальная убыль концентрации NaCN составляет 25,3 % при начальной концентрации цианистого натрия 370 мг/дм³. С учетом того, что в ячейку заливали 0,45 дм³ раствора, максимальная убыль цианида натрия составила 42 мг в процессе снятия 12 ЦВА при различных концентрациях кислорода в растворе цианистого натрия 370 мг/дм³.

Для получения более полной информации о выборе оптимальных режимов выщелачивания с учетом концентрации кислорода были построены трехмерные диаграммы, отображающие зависимость тока или потенциала от концентрации цианида натрия и кислорода.

На рис. 5 и 6 представлены трехкоординатные диаграммы зависимости тока и потенциала от концентраций цианида натрия и кислорода.

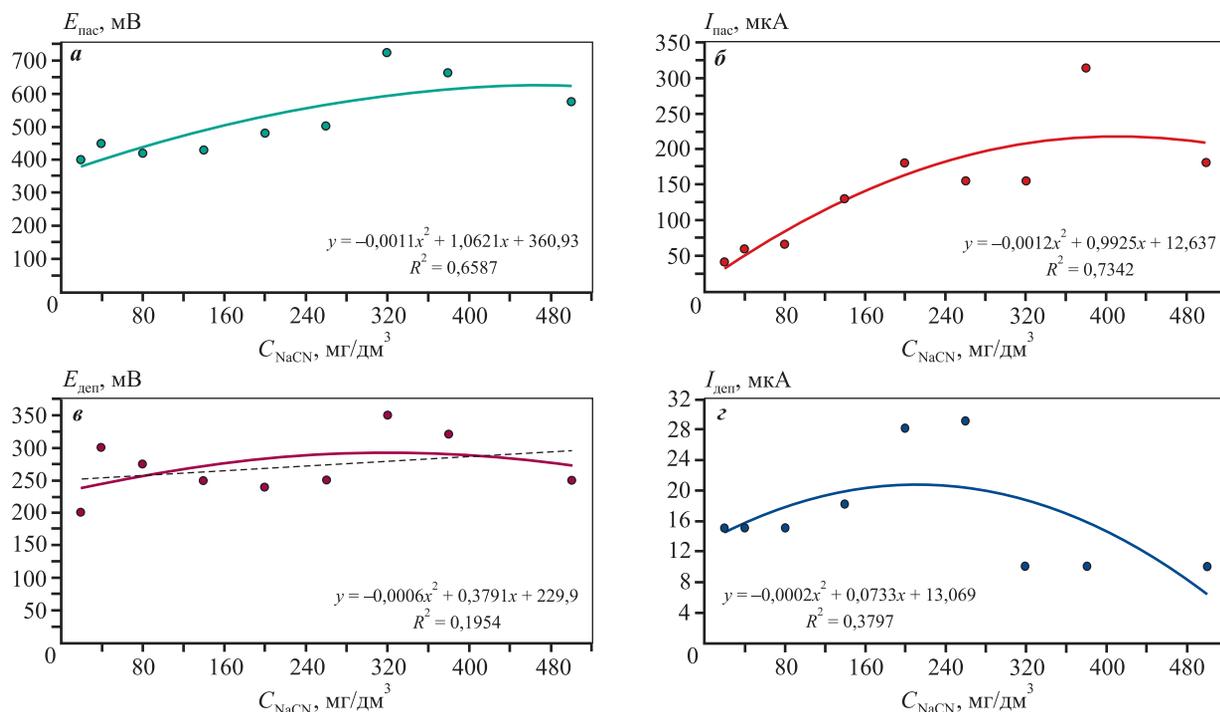


Рис. 3. Зависимость потенциала пассивации (**а**), тока пассивации (**б**), потенциала депассивации (**в**), тока депассивации (**г**) от концентрации цианида натрия

Fig. 3. Dependence of passivation potential (**a**), passivation current (**b**), depassivation potential (**v**), and depassivation current (**g**) on sodium cyanide concentration

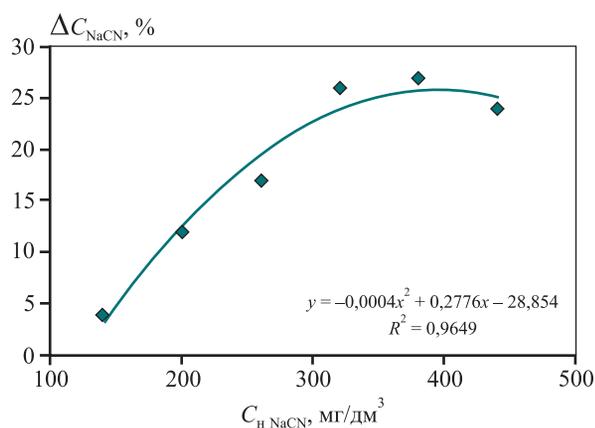
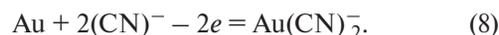


Рис. 4. Снижение концентрации цианистого натрия в зависимости от начальной его концентрации при снятии серии ЦВА с различной концентрацией кислорода

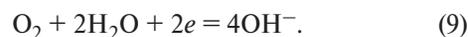
Fig. 4. Reduction in sodium cyanide concentration based on its initial concentration during CV measurements with varying oxygen levels

Согласно рис. 5, максимальный потенциал пассивации достигает 600 мВ при концентрации цианида 400 мг/дм³ и концентрации кислорода 7,5 мг/дм³.

Из данных рис. 6 следует, что максимальный ток пассивации 300 мкА наблюдается при $C_{\text{NaCN}} = 380$ мг/дм³ и $C_{\text{O}_2} = 7,5$ мг/дм³. Следует отметить, что при концентрации кислорода 0,05 мг/дм³ ток пассивации, а значит, и растворимость золота, составляет 50 мкА. Это свидетельствует о том, что при анодной поляризации золото растворяется в цианистых растворах и в отсутствие кислорода. Если кислород не участвует в растворении золота по реакции (1), то механизм анодного растворения золота можно представить следующими реакциями:



На катоде в присутствии кислорода электроны поглощаются кислородом:



В отсутствие кислорода электроны поглощаются при выделении водорода на вспомогательном платиновом электроде:



В работе [23] по такому механизму показана возможность образования цианистого золота в

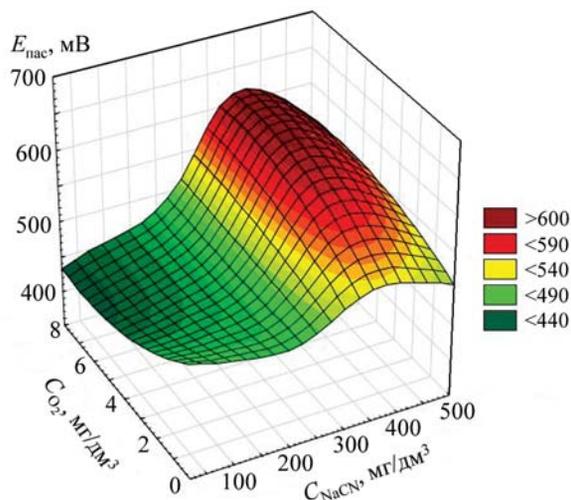


Рис. 5. Диаграмма зависимости потенциала пассивации от концентраций NaCN и O₂

Fig. 5. Dependence of passivation potential on NaCN and O₂ concentration

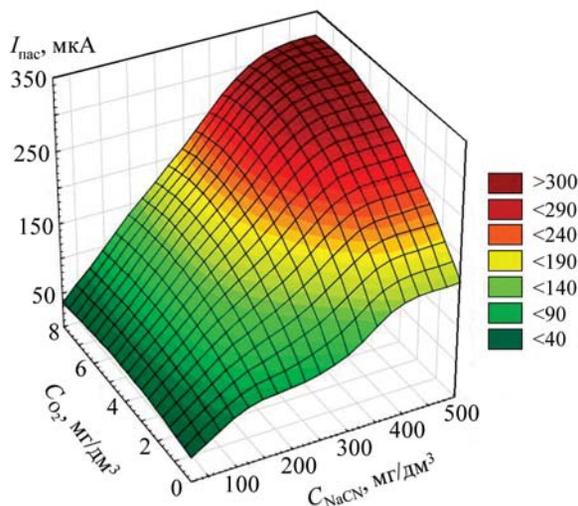


Рис. 6. Диаграмма зависимости тока пассивации от концентраций NaCN и O₂

Fig. 6. Dependence of passivation current on NaCN and O₂ concentration

процессе выщелачивания без анодной поляризации:



Это возможно, учитывая, что золото в горной породе находится в контакте с сульфидами металлов (пирит, галенит и др.), имеющими высокий положительный потенциал. Цианистое золото не растворяется, а взаимодействует с избытком цианида с образованием комплексного соедине-

ния — дицианоаурата золота, способного переходить в раствор:



Таким образом, для повышения электрохимического растворения золота рекомендуется увеличивать концентрацию кислорода и потенциал электрода до потенциала пассивации. При повышении электродного потенциала в растворе цианида 380 мг/дм³ выше потенциала пассивации 450 мВ образуется пассивная пленка, в результате чего сила тока, а следовательно, и растворение золота резко снижаются.

Для определения толщины пассивной пленки золота при снятии ЦВА-зависимостей произведены расчеты с учетом того, что на аноде протекает следующая электрохимическая реакция: $\text{Au} - 1e = \text{Au}^+$. Полученные ЦВА-кривые (см. рис. 2, д) свидетельствуют о том, что с ростом потенциала повышается сила тока, и количество растворенного золота (m) может быть рассчитано по закону Фарадея:

$$m = qIt, \quad (13)$$

где I — сила тока, А; t — время, с; q — электрохимический эквивалент золота, равный 0,002 г/(А·с).

Время определяем с учетом скорости разверстки потенциала $v = 3,74$ мВ/с при снятии ЦВА: $t = (E_{\text{пас}} - E_{\text{н}})/v = (450 - 100)/3,74 = 93,58$ с. Силу тока находим из зависимости $I-E$ (см. рис. 1) как среднее между начальным током и максимальным: $I = (182 - 27)/2 = 77,5$ мкА = $77,5 \cdot 10^{-6}$ А. Рассчитаем количество растворенного золота при снятии ЦВА при концентрации цианида натрия 200 мг/дм³ (см. рис. 1). При снятии одной ЦВА количество растворенного золота составит: $m = qIt = 0,002 \cdot 77,5 \cdot 10^{-6} \times 93,58 = 14,5 \cdot 10^{-6}$ г = 14,5 мкг.

При пассивации сила тока снижается до исходного состояния, и образуется пассивная пленка при протекании следующих реакций: $\text{Au} - 3e = \text{Au}^{3+}$, $\text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_3$. Количество растворенного золота по уравнению (13) составит $m = qIt = 0,00068 \cdot 77,5 \cdot 10^{-6} \cdot 93,58 = 4,93 \cdot 10^{-6}$ г с учетом того, что электрохимический эквивалент для Au^{3+} равен 0,00068 г/(А·с). Тогда масса пассивной пленки $\text{Au}(\text{OH})_3$ (молекулярная масса — 237) по стехиометрии составит $237 \cdot 4,93 \cdot 10^{-6} / 196,97 = 5,93 \cdot 10^{-6}$ г. Ее толщина определяется [23] как отношение массы пленки к произведению площади на плотность пленки. Плотность пленки в справочных данных отсутствует, поэтому рассчитаем ее по аддитивным свойствам удельных масс, учи-

тывая, что в $\text{Au}(\text{OH})_3$ находится 0,784 доли золота ($\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$) и 0,215 доли $(\text{OH})_3$ ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$), тогда плотность пленки составит $14,9 \text{ г/см}^3$. Толщина пленки с учетом площади электрода $0,567 \text{ см}^2$ будет $h = 5,93 \cdot 10^{-6} / (0,567 \cdot 14,9) = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 0,007 \text{ мкм}$. В табл. 1 приведены результаты расчета массы растворенного золота, стехиометрического расчета расхода цианида по реакции (1) с учетом массы растворенного золота и расчетной толщины пассивной пленки на участке ЦВА с учетом образования гидроксида золота.

Расчетная толщина пассивной пленки (0,007 мкм) оказалась значительно меньше пассивных пленок, полученных, например, на алюминии (0,01–1 мкм). Вероятно, к пленкам на золоте применима адсорбционная теория пассивности, когда резкое снижение анодного тока происходит в результате образования хемосорбированного слоя кислорода, как это наблюдается на платине с 1–6 % долей монослоя кислорода [23]. По расходу цианида натрия проведенные ранее расчеты показали, что при снятии 12 ЦВА-зависимостей убыль концентрации цианида составляет 42 мг, что значительно превышает его расход на электрохимическое растворение золота, равный $66,1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$. По

всей вероятности, происходит разложение цианида натрия в ходе ЦВА-измерений.

Для определения реальной толщины пленки полученных образцов золота были проведены металлографические исследования. Съемку микроструктуры образцов осуществляли на инвертированном металлографическом микроскопе «Olympus GX-51». На рис. 7 представлены микроструктуры золота на электроде до пассивации и после.

На рис. 7, а показана чистая поверхность золота, на которой заметны полосы после шлифования и полирования. На рис. 7, б после пассивации можно видеть поверхность серого цвета и отсутствие следов шероховатости — вероятно, в результате образования пленки оксида золота, толщину которой определить данным методом не представляется возможным.

Для выяснения состава пленки предлагается фрагмент диаграммы Пурбе для золота (рис. 8) [24; 25].

Диаграмма E – pH для системы $\text{Au}-\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о том, что при $\text{pH} = 2\div 11$ и $E > 0,8 \text{ В}$ образуется гидроксид золота $\text{Au}(\text{OH})_3$. При $\text{pH} = 10$ и $E > 2,0 \text{ В}$ образуется AuO_2 . Таким образом,

Таблица 1. Результаты расчетов толщины пассивной пленки

Table 1. Results of passive film thickness calculations

Участок ЦВА, мВ (см. рис. 2, д)	Масса растворенного золота, мкг	Расход цианида по реакции (1), мкг	Расчетная толщина пассивной пленки мкм
100–450 (растворение золота)	4,94	2,54	–
450–700 (образование пассивной пленки)	5,96	2,97	0,007
Результаты 12 ЦВА (при различных концентрациях кислорода)	130,9	66,1	–

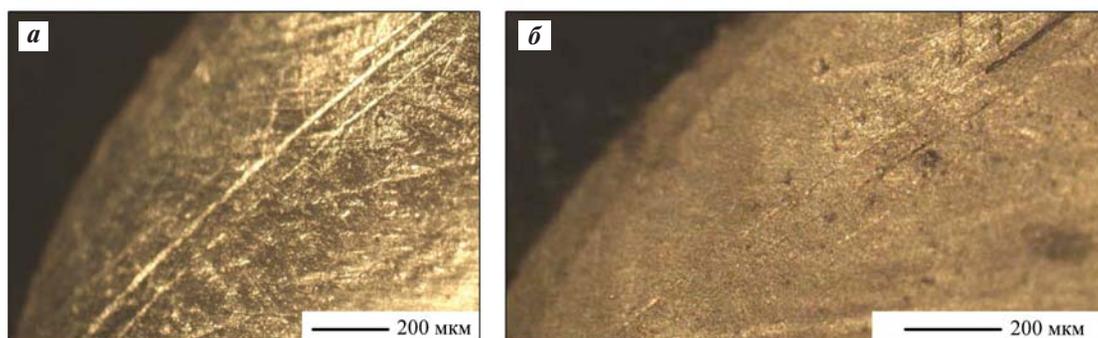


Рис. 7. Микроструктуры золота на электроде до пассивации (а) и после пассивации (б)

Fig. 7. Microstructures of the gold electrode before passivation (a) and after passivation (b)

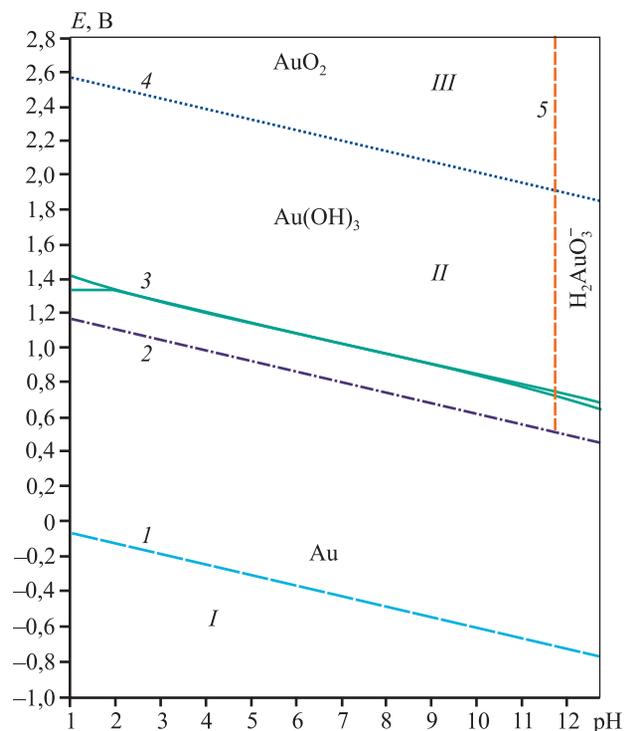


Рис. 8. Диаграмма Пурбе для системы Au–H₂O при температуре 25 °С [24; 25]

1, 2 – линии равновесия водородного и кислородного электродов; 3 – равновесная линия Au–Au(OH)₃; 4 – равновесная линия Au(OH)₃–AuO₂; 5 – равновесная линия AuO₂–H₂AuO₃[–]
 I – область термодинамической устойчивости золота; II – область образования гидроксида золота Au(OH)₃; III – область образования диоксида золота AuO₂

Fig. 8. Pourbet diagram for the Au–H₂O system at 25 °С [24; 25]

1, 2 – equilibrium lines of the hydrogen and oxygen electrodes; 3 – equilibrium line Au–Au(OH)₃; 4 – equilibrium line Au(OH)₃–AuO₂; 5 – equilibrium line AuO₂–H₂AuO₃[–]
 I – region of thermodynamic stability of gold; II – region of gold hydroxide (Au(OH)₃) formation; III – region of gold dioxide (AuO₂) formation

на снятых ЦВА-зависимостях (см. рис. 2) при pH = 10 и E > 0,8 В, вероятно, образуется Au(OH)₃, но следует учитывать, что диаграмма Пурбе приведена для водных растворов, а нами пленка получена в растворах цианистого натрия. Поэтому для подтверждения состава пассивной пленки снята дифрактограмма на автоматическом порошковом дифрактометре XRD-7000 Shimadzu. Для этого использовали образец чистого золота размером 1 см², который предварительно шлифовали, полировали, обезжировали в ацетоне, промывали в дистиллированной воде и пассивировали в растворе цианида 200 мг/дм³ при потенциале E > 650 мВ в течение 1 ч. После сушки при комнатной температуре поверхность полученного образца золота приобрела темно-коричневый цвет. На

его дифрактограмме после пассивации не было обнаружено характерных линий оксидов или гидроксидов золота, что, вероятно, связано с тем, что сформировавшаяся пассивная пленка не имеет кристаллической решетки. Согласно данным [26; 27], гидроксид золота при нагревании до 125 °С дегидратируется с образованием сначала AuO(OH), а затем сесквиоксида Au₂O₃, который разлагается на Au и O₂ при температуре выше 160 °С. Поэтому на втором этапе для идентификации состава пассивной пленки, перед снятием дифрактограммы, образец золота подвергали нагреву в течение 1 ч при температуре 125 °С.

На рис. 9 приведена дифрактограмма образца золота, подвергнутого пассивации и прогреву, на которой определены следующие соединения и их содержание (в скобках): Au (83 %); Au(CN) (0,05 %); Na_{0,66}Au_{2,66}O₄ (14 %); Cu (3 %). Таким образом, установлено, что в формировании пассивной пленки на золоте принимают участие натрий, цианид и кислород. Впервые обнаружено вещество с кристаллохимической формулой Na_{0,66}Au_{2,66}O₄, которое можно представить как двойную соль вида m(Na₂O)n(Au₂O₃). Вероятно, именно это соединение мы получили в результате нагрева образца золота. Следовательно, в растворе цианида натрия пассивная пленка представлена в виде гидроксидного соединения mNa(OH)nAu(OH)₃, которое не имеет кристаллической фазы (находится в аморфной фазе) и не определяется на дифрактограмме. Можно сделать вывод, что пассивация золота объясняется адсорбционной теорией пассивности.

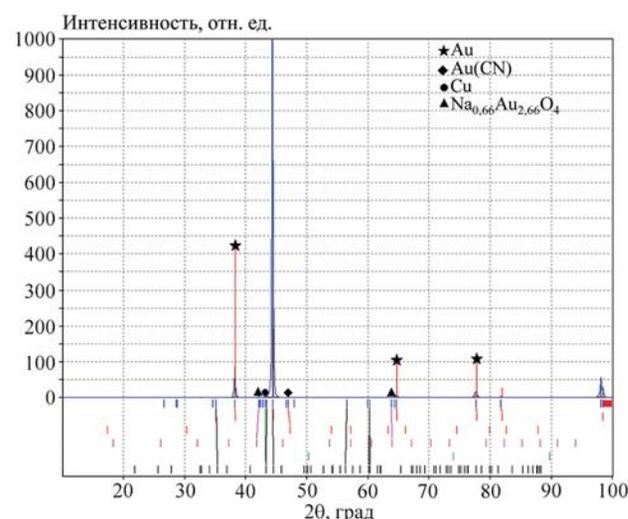


Рис. 9. Дифрактограмма образца золота, подвергнутого пассивации и нагреву при температуре 125 °С

Fig. 9. XRD pattern of the gold sample after passivation and heating at 125 °С

Таблица 2. Результаты исследований выщелачивания золота в цианистых растворах с добавкой электрохимически обработанной щелочи

Table 2. Results of gold leaching in cyanide solutions with electrochemically treated alkali

Добавка щелочи	Доля, мкг/л		Содержание, мг/л						
	Ag	Au	S	As	Cu	Fe	Mn	Ni	Co
Без обработки	0,28	2,2	115,0	0,29	<0,001	<0,05	0,013	0,040	0,023
Электрохимически обработанная (10 мин)	0,31	2,8	130,0	0,34	<0,001	<0,05	0,0043	0,059	0,021

Анализируя полученные ЦВА-результаты на золоте, можно представить следующий механизм растворения золота. При установившемся начальном потенциале 100 мВ ток растворения золота находится в пределах 5–25 мкА в зависимости от концентрации кислорода в растворе. В процессе анодной поляризации золота ток возрастает по экспоненте до 70–180 мкА, растворимость золота повышается в 7–14 раз в зависимости от концентрации кислорода. При достижении потенциала 400–450 мВ рост тока прекращается, в результате образования оксидной пленки $m\text{Na}(\text{OH})_n\text{Au}(\text{OH})_3$ наблюдается его снижение до 5–25 мкА (в зависимости от концентрации кислорода) при потенциале полной пассивации 600 мВ. Это известное свойство пассивации металлов, как правило, связано с образованием оксидной пленки. Явление пассивации — известный факт, оно связано не только с поляризацией электрода, но и с окислительными свойствами среды. Так, например, железо очень хорошо растворяется в растворах серной кислоты, но практически не растворяется в концентрированной серной кислоте. Этот фактор следует учитывать и для золота. В процессе выщелачивания на золотоизвлекательных фабриках установить электродный потенциал на золоте 400 мВ электрохимическим путем сложно, однако такие испытания проводились в работе [16], когда пульпу подвергали электрохимической обработке на нерастворимых электродах. При этом контроль за изменением потенциала золота не проводили, что не позволило теоретически обосновать оптимальную силу тока и потенциал при обработке пульпы, однако наблюдалось повышение извлечения золота.

Возможен другой подход к изменению потенциала золота путем применения окислителей или восстановителей, что способствует смещению результирующего потенциала растворения золота в область пассивации и депассивации. Повышение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы возможно путем подачи окисли-

телей: кислорода, озона или перекиси водорода. Можно проводить электрохимическую обработку реагентов, например раствора щелочи, в результате чего возрастает ОВП раствора, а использование такого обработанного раствора щелочи при выщелачивании в цианистом растворе повышает извлечение золота. Проведенные лабораторные исследования по электрохимической обработке щелочи в электролизере показали возможность повышения ОВП [28]. График зависимости ОВП от времени обработки раствора представлен на рис. 10.

Обработка щелочи при оптимальных значениях тока и потенциала в течение 10 мин повышает ОВП в 8 раз.

В табл. 2 приведены результаты выщелачивания золота из упорных руд в цианистых растворах при подаче щелочи, обработанной электрохимическим путем [28].

Из табл. 2 видно, что извлечение золота и серебра в раствор с применением электрохимической

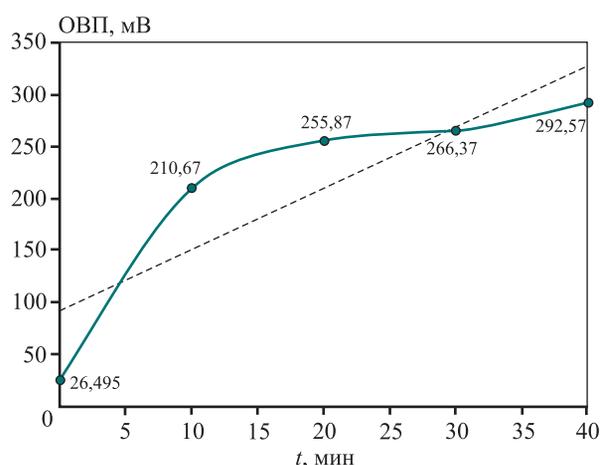


Рис. 10. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала раствора 0,2 % щелочи от времени его обработки на никелевых электродах при плотности тока 0,1 А/см²

Fig. 10. Dependence of the redox potential of a 0.2 % alkali solution on treatment time on nickel electrodes at a current density of 0.1 A/cm²

обработки щелочи повышается до 18 и 15 % соответственно. Таким образом, для интенсификации выщелачивания золота на золотоизвлекательных фабриках необходимо контролировать электродный потенциал золота и регулировать его путем подачи различных окислителей, восстановителей или проводя электрохимическую обработку пульпы или реагентов.

Заключение

Проведенные циклические вольт-амперные измерения на золотом электроде в цианистых растворах при различной концентрации кислорода позволили определить зависимость тока и потенциала пассивации от концентрации цианида натрия. Установлено, что при увеличении потенциала золотого электрода повышается сила тока, а при достижении потенциала пассивации формируется пассивная пленка, при этом сила тока, а значит, и растворение золота резко снижаются. Рассчитанная толщина пассивной пленки с учетом количества пропущенного электричества при снятии ЦВА-кривых составляет 0,007 мкм. Дифрактограмма поверхности образца золота показала, что полученная пассивная пленка после нагрева до 125 °С имеет кристаллохимическую формулу $\text{Na}_{0,66}\text{Au}_{2,66}\text{O}_4$. Вероятно, ее образование происходит при прогреве пассивной пленки гидроксида золота вида $n\text{Na}(\text{OH})m\text{Au}(\text{OH})_3$, которая имеет аморфную структуру и на дифрактограмме отсутствует. Показана возможность повышения извлечения золота из упорных руд при использовании щелочи, подвергнутой электрохимической обработке.

Список литературы/References

- Leonov S.B., Bubeev P.P., Elshin V.V. Dissolution peculiarities of gold in alkaline oxygen-bearing sodium cyanide solutions. In: *Proc. 5th Southern Hemi-Sphere Meeting Technology*. Buenos Aires, Argentina, 1997. P. 205.
- Баранов А.Н., Елшин В.В., Колодин А.А. Электрохимические исследования растворения золота в цианистых растворах при различных концентрациях кислорода. *Теория и технология металлургического производства*. 2023;(1):11–17.
Baranov A.N., Elshin V.V., Kolodin A.A. Electrochemical studies of gold dissolution in cyanide solutions at various oxygen concentrations. *Theory and Process Engineering of Metallurgical Production*. 2023;(1):11–17. (In Russ.).
- Елшин В.В., Колодин А.А. Оптимальное управление процессом растворения золота в цикле измельчения золотосодержащих руд. *Автоматизация в промышленности*. 2023;(6):8–13.
<https://doi.org/10.25728/avtprom.2023.06.03>
Elshin V.V., Kolodin A.A. Optimal control of the gold dissolution process in the gold ore grinding cycle. *Automation in Industry*. 2023;(6):8–13. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25728/avtprom.2023.06.03>
- Александров А.Л., Баранов А.Н. Коррозионные исследования поведения золота в цианистых растворах. В сб.: *Переработка природного и техногенного сырья*. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. С. 72–75.
- Bastidas D.M. Corrosion and protection of metals. *Metals*. 2020;10(4):458. <https://doi.org/10.3390/met10040458>
- Azizi A., Petre C.F., Olsen C., Larachi F. Electrochemical behavior of gold cyanidation in the presence of a sulfide-rich industrial ore versus its major constitutive sulfide minerals. *Hydrometallurgy*. 2010;101:108–119.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.004>
- Frankenthal R.P., Thompson D.E. The anodic behavior of gold in sulfuric acid solutions. Effect of chloride and electrode potential. *Journal of the Electrochemical Society*. 1976;123(66):799.
- Нгуен В.Ч., Астафьева Н.А., Балановский А.Е., Баранов А.Н. Исследование коррозионной стойкости легированного поверхностного слоя составом $\text{CuSn-Cr}_x\text{C}_y$ после плазменного упрочнения. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2021;17(5):215–220.
Nguyen V.Ch., Astafeva N.A., Balanovsky A.E., Baranov A.N. Study of corrosion resistance of doped surface layer with $\text{CuSn-Cr}_x\text{C}_y$ composition after plasma hardening. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2021;17(5):215–220. (In Russ.).
- Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Оценка скорости коррозии стали AISI 1016 анализом поляризационных кривых и методом измерения омического сопротивления. *Электрохимия*. 2021;57(1):19–24. <https://doi.org/10.31857/S0424857021010096>
Rybalka K.V., Beketaeva L.A., Davydov A.D. Estimation of AISI 1016 steel corrosion rate by polarization curves analysis and ohmic resistance measurement. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(1):19–24. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857021010096>
- Бекетаева Л.А., Рыбалка К.В., Давыдов А.Д. Оценка скорости коррозии кобальт-хромового сплава Starbond-CoS в растворе NaCl. *Электрохимия*. 2021;57(5):309–315.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040034>
Beketaeva L.A., Rybalka K.V., Davydov A.D. Estimation of corrosion rate of cobalt-chromium alloy Starbond-CoS in NaCl solution. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(5):309–315. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857021040034>
- Лиу М., Лао Ж., Ван Х., Су З., Лиу Ж., Вен Л., Йин З., Луо К., Пен Х. Электрохимическое определение тирозина на стеклоуглеродном электроде, модифи-

- цированном композитом графена и наночастицами золота. *Электрохимия*. 2021;57(1):47–58.
<https://doi.org/10.31857/S0424857020110067>
- Liu M., Lao J., Wang H., Su Z., Liu J., Wen L., Yin Z., Luo K., Peng H. Electrochemical determination of tyrosine on glassy carbon electrode modified with graphene composite and gold nanoparticles. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021;57(1):47–58. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S0424857020110067>
12. Стрижко Л.С., Бобозода Ш.К., Новаковская А.О., Бобоев И.Р. Управление процессом и прогнозирование выщелачивания сырья с применением гидроакустического излучателя. *Системы. Методы. Технологии*. 2014;(4):115–122.
Strizhko L.S., Bobozoda Sh.K., Novakovskaya A.O., Boboev I.R. Process control and prediction of raw material leaching using a hydroacoustic emitter. *Systems. Methods. Technologies*. 2014;(4):115–122. (In Russ.).
 13. Елшин В.В., Колодин А.А., Овсюков А.Е. Мальчихин А.С. Особенности цианистого выщелачивания золота в цикле измельчения. *Металлург*. 2013;(7):86–90.
Elshin V.V., Kolodin A.A., Ovsyukov A.E., Malchikhin A.S. Features of cyanide leaching of gold in the grinding cycle. *Metallurg*. 2013;(7):86–90. (In Russ.).
 14. Conway M.H., Gale D.C. Sulfur's impact on the size of pressure oxidation autoclaves. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1990;42:19–22.
<https://doi.org/10.1007/BF03221072>
 15. Mason P.G. Energy requirements for the pressure oxidation of gold-bearing sulfides. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. 1990;42(9):15–18.
 16. Лавров А.Ю. Повышение эффективности освоения рудных месторождений на основе использования инновационных геотехнологий с фотоэлектрохимической активацией компонентов технологических систем. *Вестник Забайкальского государственного университета*. 2013;(2):31–37.
Lavrov A.Yu. The effectiveness rise of developing ore deposits on the basis of innovative geocological technologies with photo-electrochemical components' activity of technological systems. *Vestnik Zabaikal'skogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2013;(2):31–37. (In Russ.).
 17. Bellec S., Hodouin D., Bazin C., Khalesi M.R., Duchesne C. Modelling and simulation of gold ore leaching. In: *World Gold Conference 2009*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. P. 51–59.
 18. Nikoloski A.N., Nicol M.J. The electrochemistry of the leaching reactions in the Caron process. II. Cathodic processes. *Hydrometallurgy*. 2010;(105):54–59.
 19. Robertson S., Jeffrey M., Zhang H., Ho E. An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2005;36:313–325.
 20. Щадов И.М., Филиппова Е.В. Перспективы применения новой экологозащитной технологии при переработке золотосодержащих техногенных образований. *Экология и промышленность России*. 2017;21(12):24–27.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-12-24-27>
Shchadov I.M., Filippova E.V. Prospects for the use of new environmental protection technology in the processing of gold-bearing technogenic formations. *Ecology and Industry of Russia*. 2017;21(12):24–27. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-12-24-27>
 21. Филиппова Е.В. Новая комплексная технология обработки техногенных отходов, позволяющая повысить экологическую безопасность. *Системы. Методы. Технологии*. 2016;(3):192–197.
<https://doi.org/10.18324/2077-5415-2016-3-192-197>
Filippova E.V. New integrated technology for processing industrial wastes which allows to increase ecological safety. *Systems. Methods. Technologies*. 2016;(3):192–197. (In Russ.).
<https://doi.org/10.18324/2077-5415-2016-3-192-197>
 22. Syed S. Recovery of gold from secondary sources. *Hydrometallurgy*. 2012;115:31–51.
 23. Баранов А.Н. Коррозия и защита металлов: Учеб. пос. Иркутск: ИРНИТУ, 2015. 178 с.
 24. Справочник химика. 2-е изд. Т. 3. М.: Химия, 1964. 1025 с.
 25. Химическая энциклопедия в 5 т. Т. 2. Под ред. И.А. Киуянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. 617 с.
 26. Takeno Naoto. Atlas of Eh–pH diagrams (Intercomparison of thermodynamic databases): Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. Tsukuba, Ibaraki, Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, 2005.
 27. Fenge Lin, David Vera Anaya, Shu Gong, Lim Wei Yap, Yan Lu, Zijun Yong, Wenlong Cheng. Gold nanowire sponge electrochemistry for permeable wearable sweat analysis comfortably and wirelessly. *ACS Sensors*. 2024;9(10):5414–5424.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.4c01635>
 28. Сидоров Д.С., Баранов А.Н. Интенсификация выщелачивания цветных металлов с применением электрохимической обработки щелочи. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных минеральных ресурсов: Материалы X Всерос. науч.-практ. конференции с междунар. участием*. Иркутск: ИРНИТУ, 2020. С. 51–53.

Информация об авторах

Анатолий Никитич Баранов – д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ).

<https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

E-mail: baranov@istu.edu

Виктор Владимирович Ёлшин – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой автоматизации и управления ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-04447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Алексей Александрович Колодин – ст. преподаватель кафедры автоматизации и управления ИРНИТУ.

<https://orcid.org/0000-0003-4451-4014>

E-mail: kolodin@istu.edu

Елена Владимировна Филиппова – к.т.н., доцент, зам. начальника отдела оценок, лицензирования и инспекций объектов ядерного топливного цикла Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору.

<https://orcid.org/0009-0003-0872-314X>

E-mail: filena78@mail.ru

Information about the authors

Anatoly N. Baranov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (INRTU).

<https://orcid.org/0000-0001-5336-6522>

E-mail: baranov@istu.edu

Viktor V. Elshin – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of automation and control, INRTU.

<https://orcid.org/0000-0002-04447-4831>

E-mail: dean_zvf@istu.edu

Alexey A. Kolodin – Senior Lecturer, Department of automation and control, INRTU.

<https://orcid.org/0000-0003-4451-4014>

E-mail: kolodin@istu.edu

Elena V. Filippova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Deputy Head of the Department of assessments, licensing and inspections of nuclear fuel cycle facilities, Federal Service for Environmental, Industrial and Nuclear Supervision.

<https://orcid.org/0009-0003-0872-314X>

E-mail: filena78@mail.ru

Вклад авторов

А.Н. Баранов – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

В.В. Ёлшин – научное руководство, обеспечение ресурсами, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

А.А. Колодин – осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

Е.В. Филиппова – подготовка экспериментов и их проведение, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Contribution of the authors

A.N. Baranov – development of the main concept, formulation of the study's goal and objectives, preparation of the manuscript, and formulation of conclusions.

V.V. Elshin – scientific supervision, provision of resources, text revision, and refinement of conclusions.

A.A. Kolodin – calculations, sample testing, and manuscript preparation.

E.V. Filippova – experiment preparation, conducting experiments, manuscript drafting, and conclusion formulation.

Статья поступила в редакцию 20.02.2024, доработана 06.09.2024, подписана в печать 19.09.2024

The article was submitted 20.02.2024, revised 06.09.2024, accepted for publication 19.09.2024

УДК 546.06, 538.91, 539.8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-27-40>

Научная статья

Research article



Получение литых лигатур с высоким содержанием Cr методами центробежной СВС-металлургии

А.Н. Кубанова^{1,2}, Д.М. Икорников¹, В.Н. Санин¹, Д.А. Мартынов³¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН

Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 8

² Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

Россия, 300026, г. Тула, пр-т Ленина, 125

³ ООО «Центр исследований, дизайна и технологий»

Россия, 300025, г. Тула, пр-т Ленина, 102, к. 4

✉ Анастасия Николаевна Кубанова (kubanovaa@tsput.ru)

Аннотация: Методами центробежной СВС-металлургии получены литые лигатуры Mo–Cr, W–Cr и Cr–Al с высоким содержанием Cr. Выполнен термодинамический анализ температуры горения и состава равновесных продуктов в зависимости от соотношения исходных компонентов смеси. На основе анализа определены оптимальные составы для проведения экспериментальных исследований. Экспериментально установлена эффективность применения функциональных добавок CaF₂ (плавиковый шпат) и гексафтороалюмината натрия Na₂[AlF₆] (криолит) с целью снижения температуры плавления шлаковой фазы (уменьшения ее вязкости) и облегчения процесса фазоразделения при производстве литых лигатур из тугоплавких металлов методом центробежной СВС-металлургии. Анализ экспериментов показал необходимость ввода избыточного содержания MoO₃ и WO₃ при производстве лигатур Mo–Cr и W–Cr соответственно ввиду неполного восстановления Mo и W из их оксидов. Анализ микроstructures полученных лигатур свидетельствует о наличии дендритной структуры, что типично для литого состояния сплавов. По результатам микроанализов (EDS), все полученные лигатуры близки к своим расчетным и целевым значениям химических составов. Микроанализ состава разных участков слитков не выявил заметных различий по составу сплава. Проведенные рентгенофазовые анализы синтезируемых лигатур показали наличие пиков твердых растворов, сформированных на основе соответствующих целевых элементов. Анализ данных химического состава, полученного с помощью метода масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой, для синтезированных сплавов систем Cr–W, Cr–Mo и Cr–Al выявил их полное соответствие значениям по допустимым концентрациям как целевых элементов, так и примесных компонентов.

Ключевые слова: лигатура, хром, молибден, вольфрам, алюминий, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, центробежная СВС-металлургия.

Для цитирования: Кубанова А.Н., Икорников Д.М., Санин В.Н., Мартынов Д.А. Получение литых лигатур с высоким содержанием Cr методами центробежной СВС-металлургии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):27–40.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-27-40>

Production of cast master alloys with high chromium content using centrifugal SHS metallurgy

A.N. Kubanova^{1,2}, D.M. Ikornikov¹, V.N. Sanin¹, D.A. Martynov³¹ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences

8 Academician Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

² Tula State Pedagogical University n.a. L.N. Tolstoy

125 Lenin Prosp., Tula 300026, Russia

³ LLC “Research, Design and Technology Center”

4 Bld, 102 Lenin Prosp., Tula 300025, Russia

✉ Anastasiya N. Kubanova (kubanovaa@tsput.ru)

Abstract: Cast master alloys of the Mo–Cr, W–Cr, and Cr–Al systems with high chromium content were produced using the methods of centrifugal SHS metallurgy. A thermodynamic analysis was performed to evaluate the combustion temperature and the equilibrium composition

of the reaction products depending on the ratios of the initial components in the mixture. Based on this analysis, optimal compositions were identified for further experimental studies. The effectiveness of functional additives, namely calcium fluoride CaF_2 (fluorspar) and sodium hexafluoroaluminate $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (cryolite), was experimentally confirmed. These additives were shown to lower the melting point of the slag phase (reducing its viscosity), which facilitated phase separation during the production of cast master alloys from refractory metals using centrifugal SHS metallurgy. The experiments demonstrated the need to introduce excess amounts of MoO_3 and WO_3 during the production of Mo–Cr and W–Cr master alloys, respectively, due to incomplete reduction of molybdenum and tungsten from their oxides. Microstructural analysis of the obtained master alloys revealed a dendritic structure, which is typical for cast materials. EDS microanalysis showed that the chemical compositions of all synthesized alloys closely matched their calculated and target compositions. Composition analysis at different locations within the ingots revealed no significant variations in composition. X-ray phase analysis confirmed the presence of solid solution phases formed from the target elements. The results of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) confirmed that the chemical compositions of the synthesized Cr–W, Cr–Mo, and Cr–Al alloys fully comply with the permissible concentrations of both target elements and impurities.

Keywords: master alloy, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, self-propagating high-temperature synthesis, centrifugal SHS metallurgy.

For citation: Kubanova A.N., Ikonnikov D.M., Sanin V.N., Martynov D.A. Production of cast master alloys with high chromium content using centrifugal SHS metallurgy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):27–40. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-27-40>

Введение

Технологии легирования современных промышленных сплавов получили практически повсеместное распространение в различных отраслях промышленности. Оптимальный выбор состава легирующих компонентов и технологии легирования сплавов позволяет решать сложные задачи при конструировании и производстве различных изделий, достигая совокупности востребованных эксплуатационных характеристик [1; 2]. Введение лигатур заданного состава дает возможность прецизионно контролировать концентрацию легирующих элементов и осуществлять без значимых потерь ввод в сплав легкоокисляющихся или летучих компонентов при высоких температурах плавки за счет внесения их в связанном литом (сплавленном) состоянии.

В настоящее время основным промышленным способом получения большинства используемых промышленных лигатур является прямое сплавление металлов методами электрометаллургии, которое характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами из-за необходимости применения исходных материалов высокой чистоты. К тому же, ввиду использования исходных компонентов с сильно различной температурой плавления, возрастают потери легколетучих компонентов, что влияет как на качество лигатуры, так и на конечную себестоимость выпускаемых промышленных сплавов.

Литые лигатуры различного состава на основе хрома (Cr–Al, Cr–Cu, Cr–Fe, Cr–Ti, Cr–V–Al и др.) плотно укрепились в металлургической отрасли в качестве легирующих добавок при производстве высоколегированных марок сталей, жаропрочных никелевых сплавов, алюминиевых сплавов и др. [3; 4]. Так как температура плавления хро-

ма находится на уровне 1900°C , то расплавить его в вакууме невозможно из-за сублимации (испарение из твердого состояния) [3]. Поэтому для получения лигатур с высоким содержанием Cr проводят сплавление исходных металлов в инертном газе при давлении более 760 мм рт. ст., но это ведет к усложнению технологического цикла.

В связи с этим получение хромсодержащих легирующих сплавов со значительной разницей в температурах плавления с помощью традиционных металлургических методов вызывает ряд трудностей [5]. Существенное различие температур плавления алюминия и хрома делает процесс производства лигатуры Cr–Al крайне затратным из-за большого испарения алюминия в процессе выплавки или же вызывает необходимость применения многостадийных методов порошковой металлургии, требующих высокой чистоты исходных компонентов [5]. Высокие температуры плавления вольфрама, молибдена и хрома не позволяют осуществлять приготовление лигатур методами классической плавки шихтовых материалов. Из-за обозначенной особенности традиционное производство сплавов систем Mo–Cr и W–Cr основано на двух основных технологических принципах:

— дорогостоящие вакуумно-дуговые и электронно-лучевые переплавы, приводящие к большим потерям исходных материалов в силу их испаряемости под воздействием высоких температур;

— порошковые методы, включающие многостадийные процессы прессования порошков исходных металлов высокой чистоты, как правило, с последующим их спеканием в средах инертных/активных газов (азота, аргона/водорода).

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости повышения энергоэффективности

производства лигатур из материалов, значительно отличающихся по температуре плавления, а также снижения себестоимости производства при сохранении свойств и качества материалов.

Одним из относительно молодых способов получения литых и порошковых материалов на основе металлов и их соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [6; 7], который уже нашел свое использование для производства различных лигатур, применяемых для разработки новых высокопрочных сплавов конструкционного назначения, в том числе для работы в арктических условиях [8–10]. Одно из важных технологических направлений СВС-процессов — центробежная СВС-металлургия [11–13], которая представляет собой комбинацию СВС и металлургии [14]. Отличительная особенность СВС-металлургии заключается в проведении высокоэкзотермических реакций восстановления в сочетании с дополнительным физическим воздействием (влиянием центробежных сил), что позволяет получать качественные литые продукты горения, а также является дополнительным инструментом в управлении процессами формирования состава и структуры получаемых литых СВС-материалов [11; 15; 16–18].

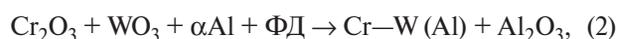
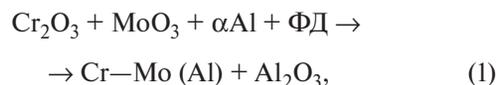
Цель настоящей работы состояла в разработке химико-технологических основ синтеза сплавов с высокой концентрацией хрома (Cr–Mo, Cr–W, Cr–Al) методами центробежной СВС-металлургии.

Методика исследований и материалы

В основе процесса получения исследуемых сплавов лежит реакция экзотермического взаимо-

действия оксидов целевых металлов (Cr, W и Mo) с алюминием (металлом-восстановителем), протекающая в режиме фронтального горения (СВС) и сопровождающаяся плавлением (литьем) конечных продуктов с их последующим фазоразделением под воздействием центробежных сил, создаваемых в центробежной СВС-установке.

В общем виде химические схемы получения исследуемых составов можно представить следующим образом:



где ФД — функциональная добавка на основе флюорита CaF_2 (плавикового шпата) и криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (гексафтороалюмината натрия).

В табл. 1 приведены марки и некоторые характеристики используемых, исходных порошковых реагентов. Функциональные добавки вводились в реакцию смесь в виде комплекса двух соединений (криолита и плавикового шпата) для облегчения процесса фазоразделения продуктов реакции.

В качестве целевого состава лигатур Mo–Cr, W–Cr, Cr–Al были выбраны реальные химические композиции, применяемые на ведущих металлургических предприятиях России (табл. 2). Интервал допустимых концентраций элементов для данной группы сплавов был предоставлен потенциальным потребителем результатов НИР: АО «Металлургический завод «Электросталь» (г. Электросталь, Московская обл.).

Таблица 1. Некоторые характеристики исходных веществ и ФД

Table 1. Selected characteristics of raw materials and functional additives

Вещество	Марка	ГОСТ/ТУ	Размер частиц, мкм	Чистота, %
Основные компоненты синтеза				
Cr_2O_3	Ч	ТУ 6-09-4272-84	<20	99,00
WO_3	ЧДА	ТУ 48-4205-122-2019	<20	99,90
MoO_3	ЧДА	ТУ 6-09-4471-77	<50	99,00
Al	ПА-4	ГОСТ 6058-73	<140	98,00
Функциональные добавки (ФД)				
CaO	Чистый	ГОСТ 8677-76	<150	96,0
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	КП	ГОСТ 10561-80	<150	97,0
CaF_2	ФФ-97	ГОСТ 29219-91	<100	97,2

Таблица 2. Допустимые концентрации элементов по химическому составу для исследуемых сплавов

Table 2. Permissible element concentrations in the chemical compositions of the studied alloys

Элемент, мас. %	Система		
	Cr–W (Al)	Cr–Mo (Al)	Cr–Al
Cr	Ост.	Ост.	Ост.
Mo	1,0	50–65	–
W	40–60	–	–
Al	–	–	10–25
Примеси, не более			
Al	5,0	5,0	–
C	0,05	0,05	0,04
Si	0,3	0,3	0,5
S	0,01	0,01	0,01
P	0,01	0,01	0,01
Fe	1,0	1,0	0,7
Cu	0,05	0,05	0,2
Co	0,1	0,1	–
O	0,04	0,05	0,04
N	0,04	0,04	0,04
Mg	–	–	0,5
Ti	–	–	0,1
Ni	–	–	0,2
Mn	–	–	0,4
Zn	–	–	0,2

Перед запуском в технологический процесс все порошки исходных оксидных компонентов были просушены от адсорбированной влаги в сушильном шкафу типа СНОЛ ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$). После дозирования компонентов из расчета на получение целевого состава сплава было проведено смешивание реагентов в планетарной мельнице марки МП4/5,0 с объемом барабана до 5 л в течение 15–20 мин при соотношении масс шаров и шихты 1/10.

Для подготовки реакционной формы использовали предварительно просушенную (не менее 1 ч при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) тугоплавкую форму из электролитического корунда (Al_2O_3), произведенную НТЦ «Бакор» (г. Щербинка, Московская обл.). Эту форму помещали на вибростол для проведения засыпки смеси с уплотнением. Масса засыпки на различных этапах экспериментов варьировалась в диапазоне 0,5–2,6 кг (в зависимости от объема формы).

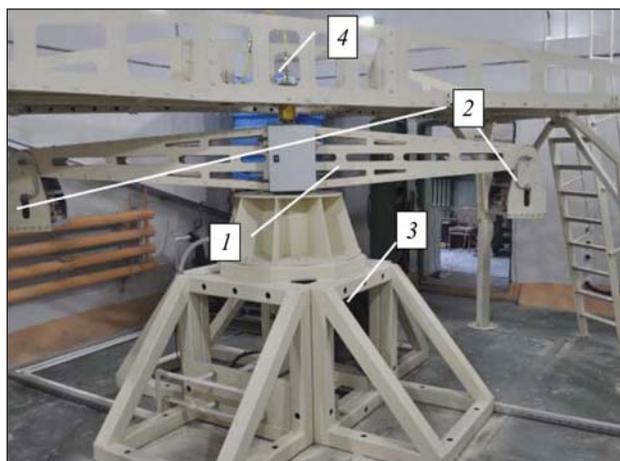


Рис. 1. Внешний вид центробежной установки для получения литых материалов методом центробежного СВС-литья

1 – ротор центробежной установки, 2 – реакционный блок, 3 – электропривод, 4 – система подачи лазерного инициирования

Fig. 1. External view of the centrifugal setup for producing cast materials using centrifugal SHS casting

1 – rotor of the centrifugal setup, 2 – reaction chamber, 3 – electric drive, 4 – laser initiation system

Готовую форму со смесью устанавливали на ротор центробежной СВС-установки, внешний вид которой представлен на рис. 1. Конструкция СВС-установки является оригинальной [6; 7; 13] и включает системы: лазерного инициирования; автоматического контроля скорости вращения ротора для поддержания заданного уровня перегрузки (g); водяного охлаждения реакционного (плавильного) блока; видеоконтроля с возможностью online регистрации процесса горения состава.

Синтез целевого сплава осуществлялся в реакционной форме открытого типа при атмосферном давлении и установившемся вращении ротора, соответствующем перегрузке в $55 \pm 5g$. Температура горения состава составляла более 3000 K , что превышало температуру плавления конечных продуктов. После завершения процесса горения происходили фазоразделение и кристаллизация продуктов реакции под действием центробежных сил и вследствие их взаимной нерастворимости. Охлаждение реакционной массы проводилось принудительно через водоохлаждаемый кожух реакционного блока. Продукты горения представляли собой слиток, состоящий из двух слоев с четко выраженной границей раздела: верхняя часть (шлаковая) – корунд, нижняя – целевой сплав.

Анализ полученных сплавов. Для количественного анализа основных элементов и примесей

использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific, США) и анализатор спектра с двойной фокусировкой геометрии Нира—Джонсона. Анализ углерода и серы в металлах выполняли на анализаторе SC844 (LECO, США), кислорода, азота, водорода — на ONH836 (LECO, США).

Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 3-М (ARL X'TRA, Швейцария). Микроструктурные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra plus» на базе «Ultra 55» (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope, Германия).

Термодинамический анализ. С целью теоретической оценки максимально реализуемой адиабатической температуры синтеза, при варьировании соотношения исходных компонентов смеси, предварительно проводили термодинамический анализ процессов синтеза в программном пакете «Thermo». Наличие функциональных добавок в исходной смеси не учитывалось в термодинамическом расчете ввиду их малого содержания. Результатами расчета являлись равновесный состав как конденсированных, так и газообразных продуктов, а также адиабатическая температура реакции.

Результаты и их обсуждение

Полученные в работе результаты термодинамического расчета в программном пакете «Thermo» представлены на рис. 2–4.

Анализ полученных данных — адиабатической температуры и концентраций компонентов — в условиях термодинамического равновесия показал, что для системы Mo—Cr температура горения экзотермической смеси может достигать 3500 °С. Следует отметить, что в интервале концентраций молибдена 50–65 мас. % температура составляет 2800–3200 °С, что превышает температуру плавления компонентов и соответствует условиям для получения литых материалов в режиме горения исследуемых составов, причем концентрация газовых компонентов относительно невелика (менее 0,1 мас. %).

Анализ данных для системы W—Cr выявил схожую качественную картину. В интервале концентраций вольфрама 40–60 мас. % температура горения составов превышает 3000 °С, что обеспечивает полное растворение W в расплаве Cr, при

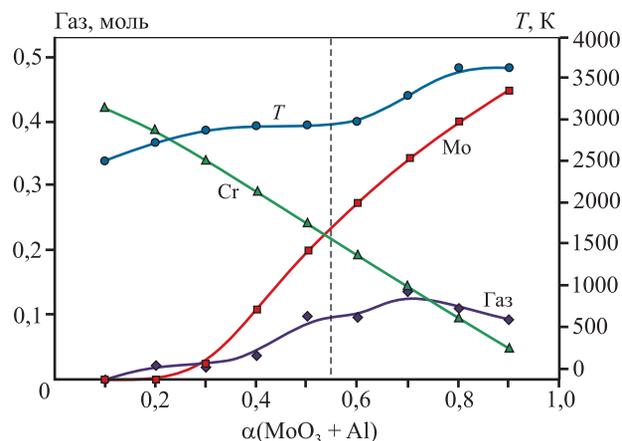


Рис. 2. Результаты термодинамического анализа системы Cr—Mo при варьировании соотношения составов $(1 - \alpha)(Cr_2O_3 + Al) + \alpha(MoO_3 + Al)$

Fig. 2. Results of thermodynamic analysis for the Cr—Mo system at varying composition ratios $(1 - \alpha)(Cr_2O_3 + Al) + \alpha(MoO_3 + Al)$

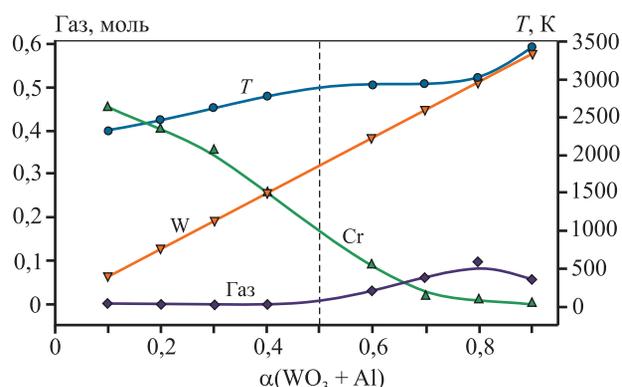


Рис. 3. Результаты термодинамического анализа системы Cr—W при варьировании соотношения составов $(1 - \alpha)(Cr_2O_3 + Al) + \alpha(WO_3 + Al)$

Fig. 3. Results of thermodynamic analysis for the Cr—Mo system at varying composition ratios $(1 - \alpha)(Cr_2O_3 + Al) + \alpha(WO_3 + Al)$

этом содержание газовых компонентов совсем незначительно (менее 0,05 мас. %).

Таким образом, можно сделать заключение, что для получения литых материалов в исследуемых системах Mo—Cr и W—Cr при концентрациях оксидов молибдена (αMoO_3) и вольфрама (αWO_3) выше $\alpha = 0,3$ термодинамических препятствий не существует, т.е. расчетная температура горения составов вполне позволяет получать литые материалы заданного (целевого) состава.

Термодинамический анализ системы Al—Cr проводился с учетом применения в качестве исходного компонента как оксида хрома (VI) (рис. 4, а), так и оксида хрома (III) (рис. 4, б). По-

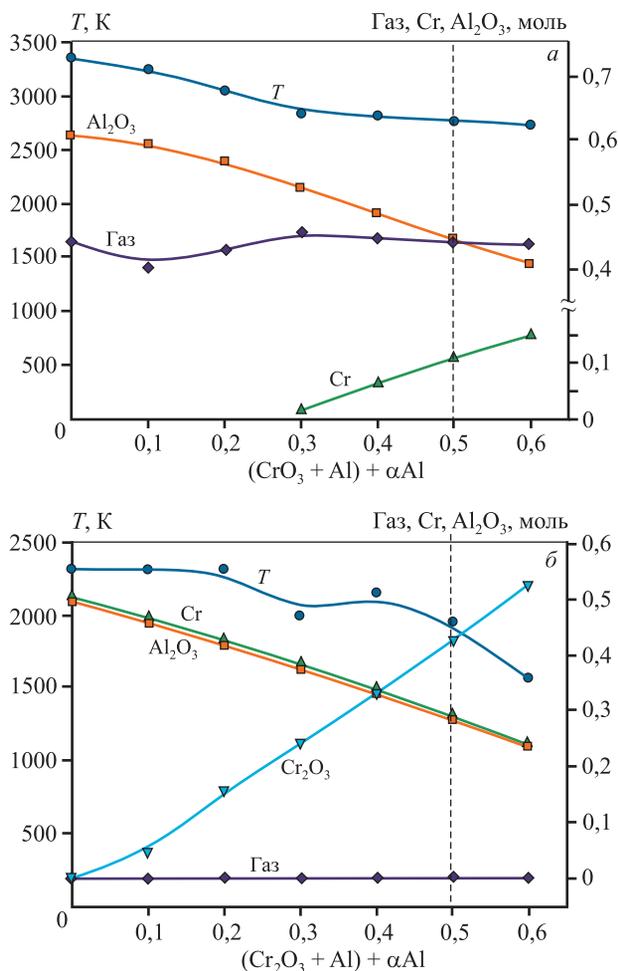


Рис. 4. Результаты термодинамического анализа системы Al–Cr в программном пакете «Thermo» с учетом применения CrO₃ (а) и Cr₂O₃ (б)

Fig. 4. Results of thermodynamic analysis for the Al–Cr system performed in the “Thermo” software package, considering the use of CrO₃ (a) and Cr₂O₃ (b)

лученные результаты показали, что в интервале целевых концентраций 10–25 мас. % Al в составе лигатуры адиабатическая температура горения составляет ~2300 °C для системы Cr₂O₃–Al и ~3000 °C для системы CrO₃–Al. С учетом этих данных, а также принимая во внимание температуру плавления хрома, было принято решение об использовании в процессе синтеза смеси окислителя в виде комплексного оксида хрома в соотношении 50/50 [Cr₂O₃ + CrO₃]. Данное решение аргументировано повышением адиабатической температуры смеси до уровня порядка 2500–2700 °C, а также появлением чистого хрома (полным восстановлением оксида хрома) в составе продуктов реакции.

При разработке рецептур шихтовых материалов и выборе режимов получения сплавов заданного состава необходимо иметь общие данные о харак-

тере взаимодействия исследуемых материалов в зависимости от температуры в равновесных условиях. Такие данные можно извлечь из анализа фазовых диаграмм. Используемые в работе фазовые диаграммы представлены в источниках [19–24].

Анализ системы Mo–Cr [19; 20; 22] показал, что оба компонента имеют неограниченную растворимость друг в друге, что, безусловно, будет способствовать более равномерному распределению компонентов в слитке на стадии синтеза.

Для системы W–Cr [23] выявлен аналогичный характер взаимодействия, т.е. оба компонента имеют неограниченную растворимость друг в друге. При этом следует отметить, что в заданном интервале соотношения исследуемых компонентов температура плавления составляет порядка 2100 °C.

Проведенный анализ для системы Al–Cr [24] показал, что общий характер взаимодействия основных компонентов системы способствует образованию различных фаз (AlCr, AlCr₂, αAl₈Cr₅, βAl₈Cr₅ и т.д.) в процессе охлаждения и кристаллизации состава. Необходимо подчеркнуть, что в заданном диапазоне соотношения изучаемых компонентов температура плавления составляет ~1650÷1700 °C.

Влияние ФД на полноту фазоразделения

На примере получения сплава системы Cr–Mo опишем влияние введения ФД в состав исходной смеси на формирование макроструктуры образца и полноту фазоразделения. В состав смеси в качестве функциональной добавки вводили два соединения: флюорит CaF₂ (плавиковый шпат) и гексафтороалюминат натрия Na₃[AlF₆] (криолит). Основная функция вводимых добавок — снижение температуры плавления шлаковой фазы и, как следствие, уменьшение ее вязкости. Это создает благоприятные условия для более полного протекания процесса фазоразделения металлической (целевой) фазы от оксидной (шлаковой) фазы и обеспечивает формирование более четкой границы их раздела.

На рис. 5 представлен внешний вид образца системы Cr–Mo, в исходном составе которого отсутствовала ФД. Видно, что процесс фазоразделения является незавершенным, поскольку не наблюдается четкой границы раздела фаз продуктов реакции по всему сечению слитка. Это приводит к потере выхода целевого продукта и значительно затрудняет разделение фаз после кристаллизации и остывания. Потери целевого сплава могут достигать до 25 мас. %, что является недопустимым. Из



Рис. 5. Полученный образец системы Cr–Mo без использования функциональной добавки *a* – внешний вид образца (поперечный скол) после сжигания смеси; *б* – керамическая форма

Fig. 5. Cr–Mo alloy sample produced without functional additives

a – external view of the sample (cross-sectional fracture) after combustion of the mixture); *б* – ceramic mold



Рис. 6. Внешний вид макроструктуры слитков (массой 1–1,45 кг) синтезированных сплавов Cr–Mo (Al) (*a*), Cr–W (Al) (*б*) и Cr–Al (*в*)

Fig. 6. External view of the macrostructure of ingots (mass 1–1.45 kg) synthesized for the Cr–Mo (Al) (*a*), Cr–W (Al) (*б*), and Cr–Al (*в*) alloys

литературы [25; 26] известно, что введение оксида кальция (CaO) в расплав оксида алюминия приводит к снижению температуры плавления. Из анализа фазовой диаграммы CaO–Al₂O₃ следует, что даже незначительная (менее 10 %) добавка CaO уменьшает температуру плавления на 150 °С.

При проведении экспериментов применялась как комплексная ФД, так и смесь фторида кальция (CaF₂) в определенном количестве, что позволяет снизить температуру плавления шлаковой фазы на 100–120 °С, а также решить следующие две задачи. При температуре выше температуры плавления (температура плавления CaF₂ — 1360 °С) происходит разложение данного соединения на Ca и F. Каждый из данных элементов, попадая в высокотемпературный расплав продуктов горения, выполняет свою функцию. Фтор является крайне активным элементом и при реакции с вредными примесями обеспечивает их снижение, в частности серы по реакции $S + 3F_2 \rightarrow SF_6$ с образованием

бесцветного и не имеющего запаха газа. Полезный эффект элементного кальция заключается в том, что на первом этапе кальций в расплаве работает как геттер и активно участвует в реакции раскисления ($Ca + O \rightarrow CaO$) металлического расплава, реагируя с остаточным (растворенным) кислородом в сплаве, обеспечивая уменьшение его концентрации. На втором этапе оксид кальция (CaO) как шлаковая фаза всплывает и взаимодействует с расплавом оксида алюминия, снижая температуру плавления шлаковой фазы. Это приводит к увеличению времени нахождения расплава в жидком состоянии и, как следствие, к повышению полноты фазоразделения продуктов синтеза на металлический и оксидный слой.

Фазовая диаграмма системы Na₃AlF₆–Al₂O₃ имеет простой характер с низкой температурой эвтектики 961 °С, что, в свою очередь, способствует проведению более полного фазоразделения продуктов реакции.

Таким образом, введение ФД положительно влияет на фазоразделение, а граница раздела четко выражена, обеспечивая облегченное разделение фаз после незначительного механического воздействия (удара).

Установленные оптимальные концентрации компонентов смеси и вводимой ФД (общее количество в составе исходной смеси) не подлежат разглашению, так как являются предметом ноу-хау.

Далее все эксперименты по синтезу исследуемых сплавов проводили с добавлением ФД. Внешний вид макроструктуры слитков синтезированных сплавов для каждой из исследуемых систем представлен на рис. 6.

Система Cr–Mo (Al)

Расчет реакции синтеза этого сплава производился с учетом того, что целевым составом сплава должен быть Cr40Mo56Al4 (мас. %). Следует отметить, что взятые расчетные значения концентраций основных компонентов для исследуемых сплавов четко вписываются в интервал их допустимых значений (см. табл. 2).

Как было выявлено на предварительном этапе выполнения работ, полученные слитки сплава системы Cr–Mo (Al) имели заниженное (на 1–2 %) количество Mo, что указывает на неполное восстановление. Учитывая это, на последующем этапе экспериментов была произведена незначительная

коррекция в сторону увеличения доли оксида молибдена от расчетного состава.

На рис. 7 приведены микрофотографии синтезированного литого сплава системы Cr–Mo (Al), полученного в оптимизированных условиях (55g, масса смеси 1,7 кг, с ФД). Анализ представленных на них структуры и структурных составляющих показал, что полученный сплав имеет дендритную структуру (рис. 7, а), наиболее типичную для литых сплавов. Согласно микроанализу сплава (EDS), сделанному с участка поверхности шлифа (рис. 7, б), состав сплава близок к расчетному (рис. 7, в) по концентрации целевых элементов (см. табл. 2), что указывает на правильно подобранное соотношение исходных компонентов в составе исходной смеси. Микроанализ состава для различных участков (верх, низ, середина) образца сплава на основе системы Cr–Mo (Al) не выявил заметных различий по его составу.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного сплава показали только наличие пиков (рис. 8) целевого сплава (твердого раствора Cr в Mo). Основные параметры РФА полученной лигатуры Cr–Mo (Al): анод — Cu, начальный угол — 20°, конечный угол — 100°, шаг — 0,02°, скорость — 0,5 °C/с, максимальное число импульсов — 2063.

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии продуктов взаимодействия материала

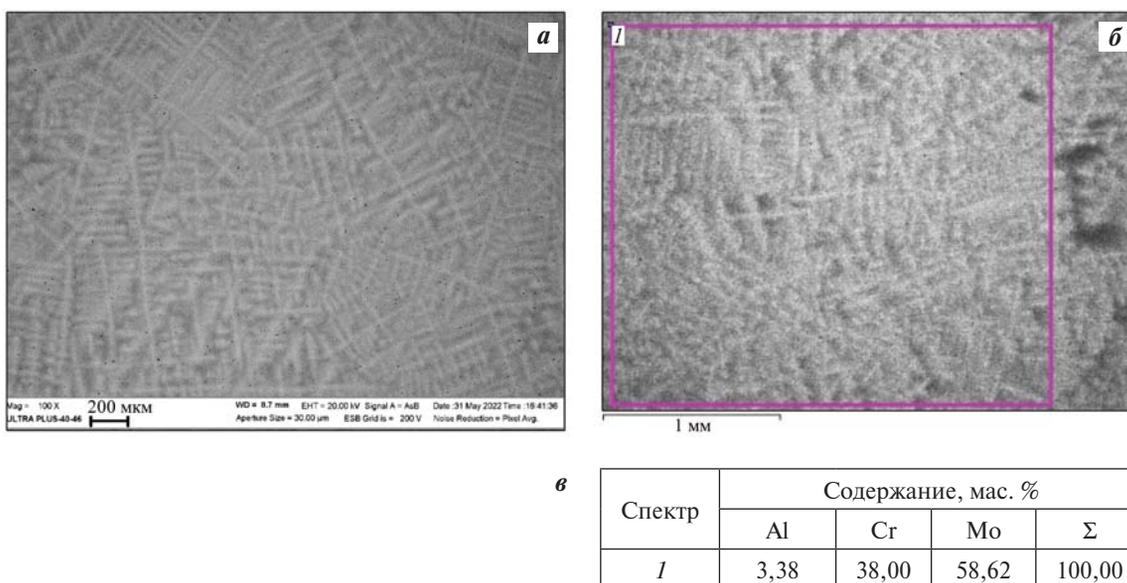


Рис. 7. Микроструктура (а, б) и микроанализ (EDS) состава (б, в) полученного образца сплава на основе системы Cr–Mo (Al) (со шлифа)

Fig. 7. Microstructure (a, b) and EDS composition analysis (b, v) of the Cr–Mo (Al) alloy sample (from a polished cross-section)

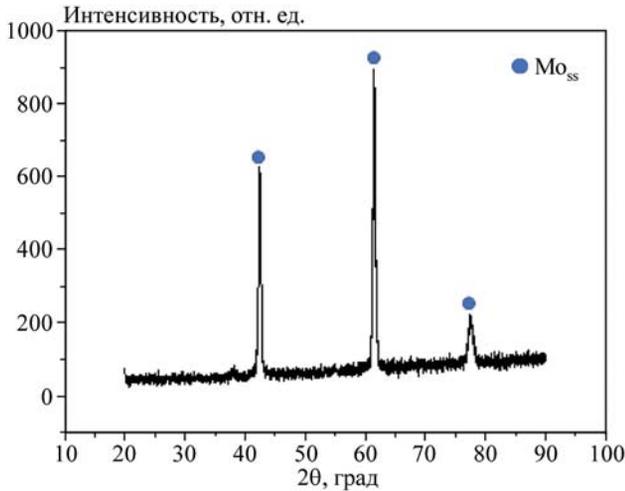


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ полученного слитка системы Cr–Mo (Al)

Mo_{ss} – твердый раствор на основе Mo

Fig. 8. X-ray diffraction analysis of the Cr–Mo (Al) alloy ingot
Mo_{ss} – Mo-based solid solution

керамической формы и высокотемпературного расплава продуктов синтеза, несмотря на высокую температуру расплава. Полученный состав сплава вписывается в концентрационный интервал допустимых значений для исследуемых сплавов (см. табл. 2).

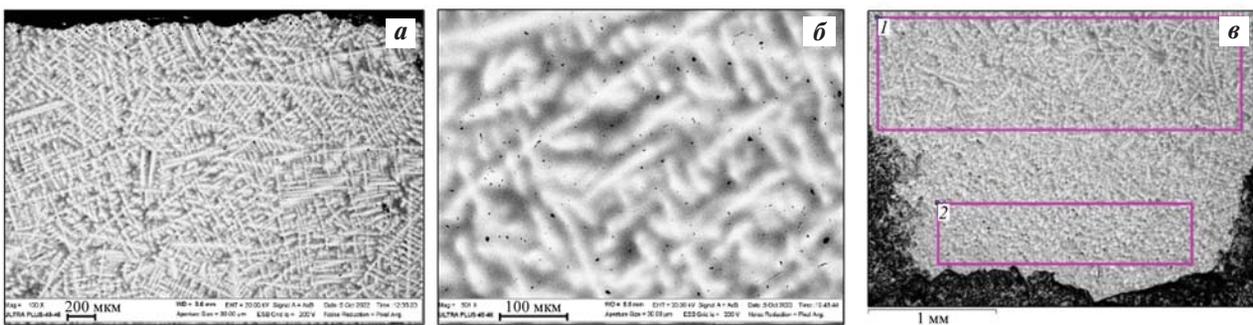
Система Cr–W (Al)

В связи с более высокой температурой плавления вольфрама было принято решение незначи-

тельно снизить концентрацию тугоплавкого компонента относительно расчетного базового состава для первой исследуемой системы Cr–Mo (Al), и в качестве базового состава для экспериментов был выбран сплав Cr43W53Al4 (мас. %).

Микрофотографии структуры и структурных составляющих синтезированных литых образцов сплава на основе системы Cr–W (Al) представлены на рис. 9, *a–в*. Их анализ показал, что полученный сплав также имеет явно выраженную дендритную структуру. При большем увеличении (рис. 9, *б*) на разности контрастов заметно дендритное перераспределение концентраций целевых компонентов сплава. Центральная часть ветвей дендритных колоний обогащена W, а периферийная часть – Cr, что позволило проанализировать химический состав в точке с помощью детектора системы микроанализа «INCA Energy 350 XT», установленного на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения. Однако такое распределение имеет микроразмерный масштаб и не влияет на качество получаемых составов.

Микроанализ состава для различных участков (верх, низ, середина) полученного образца сплава на основе системы Cr–W (Al) также не выявил заметных различий по его составу, что объясняется, в первую очередь, особенностями СВС-металлургии и воздействием центробежных сил, которые способствуют более полному перемешиванию компонентов расплава до его кристаллизации.



Спектр	Содержание, мас. %			
	Al	Cr	W	Σ
1	2,91	46,73	50,36	100,00
2	3,85	46,13	50,02	100,00

Рис. 9. Микроструктура (*a, б*) и микроанализ (EDS) состава (*в, з*) полученного образца сплава на основе системы Cr–W (Al) (со шлифа)

Fig. 9. Microstructure (*a, б*) and EDS composition analysis (*в, з*) of the Cr–W (Al) alloy sample (from a polished cross-section)

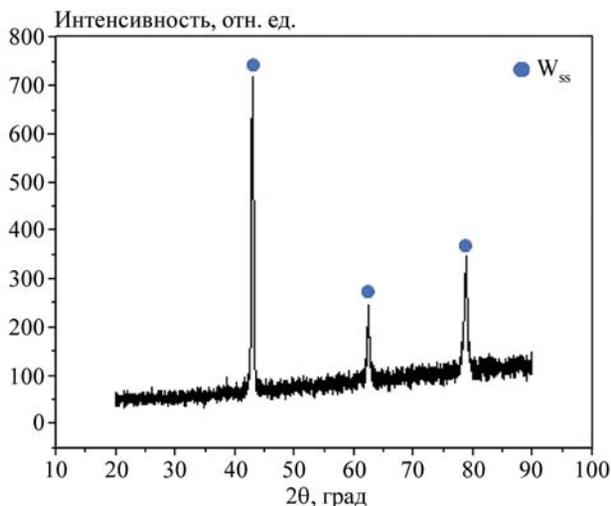


Рис. 10. Рентгенофазовый анализ полученного слитка системы Cr–W (Al)

W_{ss} – твердый раствор на основе W

Fig. 10. X-ray diffraction analysis of the Cr–W (Al) alloy ingot

W_{ss} – W-based solid solution

Наиболее характерные данные по составу полученного сплава представлены на рис. 9, в, г. Видно, что состав сплава соответствует требованиям по концентрации целевых элементов (см. табл. 2), что указывает на правильно подобранное соотношение исходных компонентов в составе исходной смеси.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного сплава для системы Cr–W (Al) показали наличие пиков (рис. 10) твердого раствора, сформированного на основе целевых элементов

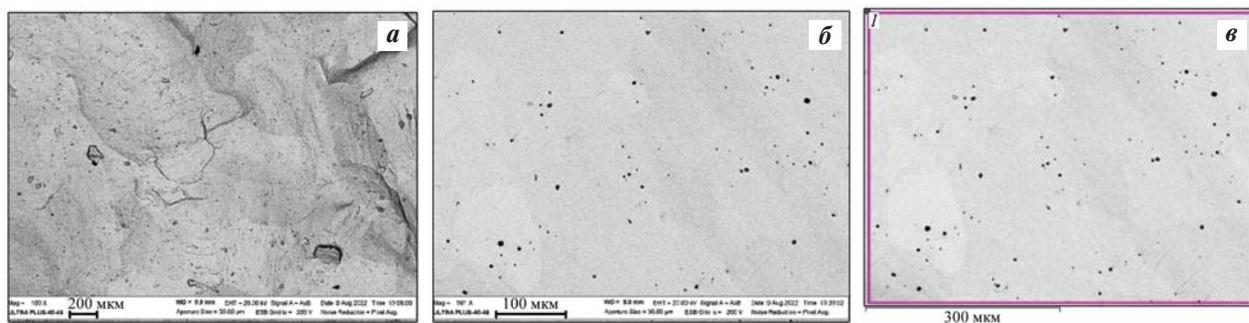
(твердого раствора Cr на основе W). Основные параметры РФА полученной лигатуры Cr–W: анод – Cu, начальный угол – 20°, конечный угол – 100°, шаг – 0,02°, скорость – 0,5 °C/с, максимальное число импульсов – 1780.

Как видно, в составе полученного сплава присутствие посторонних нежелательных фаз не выявлено. Уже на данной стадии исследований можно утвердительно сказать, что использование алундовой формы оправдано для получения исследуемых сплавов методом центробежной СВС-металлургии.

Система Cr–Al

На рис. 11, а, б представлены микрофотографии синтезированного литого образца сплава на основе системы Cr–Al при различном увеличении. При большем увеличении (рис. 11, б) в объеме слитка наблюдается наличие неметаллических включений (шлаковой фазы), что является ожидаемым результатом на данной стадии исследований (предварительные серии экспериментов), так как масса сжигаемого состава для данной системы была недостаточно большой и не превышала 550 г. В процессе горения, вследствие интенсивного теплообмена, происходит «быстрое» остывание образца и наблюдается неполное фазоразделение продуктов синтеза. Этот недостаток, как правило, устраняется повышением массы сжимаемого образца, что в перспективе планируется сделать.

Микроанализ (EDS), сделанный с участка поверхности скола (рис. 11, в, г), доказывает, что



Спектр	Содержание, мас. %			
	Cr	Al	O	Σ
I	87,71	11,42	0,87	100,00

Рис. 11. Микроструктура (а, б) и микроанализ (EDS) состава (в, г) полученного образца сплава на основе системы Cr–Al (со шлифа)

Fig. 11. Microstructure (a, b) and EDS composition analysis (v, g) of the Cr–Al alloy sample (from a polished cross-section)

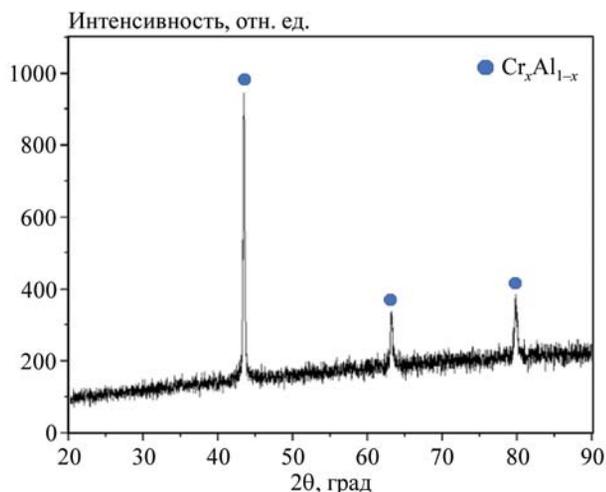


Рис. 12. Рентгенофазовый анализ полученного слитка системы Cr–Al

Fig. 12. X-ray diffraction analysis of the Cr–Al alloy ingot

состав сплава соответствует требованиям по концентрации целевых элементов (см. табл. 2). Содержание остаточного кислорода в составе свидетельствует о наличии неметаллических включений вследствие малого «времени жизни» жидкой фазы (расплава), в течение которого восстановление комплексного оксида хрома происходит не в полном объеме, а образовавшийся Al_2O_3 не успевает перейти в шлаковую фазу.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного сплава системы Cr–Al показали наличие пиков (рис. 12) только целевого сплава, сформированного на основе целевых элементов. Основные параметры РФА полученной лигатуры Cr–Al: анод — Cu, начальный угол — 20° , конечный угол — 100° , шаг — $0,02^\circ$, скорость — $0,5^\circ C/c$, максимальное число импульсов — 1570.

Химический анализ синтезированных сплавов

При разработке химических способов (к которым относится СВС-металлургия) получения сплава важнейшим параметром является состав реакционной смеси для синтеза, определяющий такие условия, как температура, степень (полнота) восстановления исходных компонентов, фазоразделение шлака и металлической фазы. Кроме соответствия химическому составу по основным (целевым) компонентам сплава, важно знать наличие примесей и их концентрации. Поэтому контроль состава, включая все примесные компоненты, является обязательным для получения стабильных и хорошо воспроизводимых физико-механических

Таблица 3. Результаты химического анализа синтезированного сплава системы Cr–Mo (Al)

Table 3. Chemical composition of the synthesized Cr–Mo (Al) alloy

Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %
Li	<0,0005	Zn	<0,0005	Sm	<0,0003
Be	<0,0003	As	<0,0005	Eu	<0,0003
B	<0,0002	V	<0,0003	Gd	<0,0004
Al	4,27	Rb	<0,0005	Tb	<0,0003
Na	0,0018	Sr	<0,0002	Dy	<0,0007
Mg	<0,0003	Y	<0,0002	Ho	<0,0003
Si	0,4271	Ga	<0,0007	Er	<0,0003
Ca	<0,0003	Ge	<0,0008	Tm	<0,0001
P	0,0010	Zr	0,0005	Yb	<0,0002
K	0,0020	Nb	<0,001	Lu	<0,0005
Sc	<0,0003	Mo	53,02	Hf	<0,0001
Ti	0,0025	Sn	<0,001	Pt-e	<0,002
Cr	42,51	Sb	<0,0003	Re	<0,0002
Fe	0,2110	Ba	<0,0001	W	0,0564
Mn	<0,0002	La	<0,0003	Pb	<0,0003
Co	<0,0005	Ce	<0,0006	Th	<0,0002
Ni	0,0043	Pr	<0,0005	U	<0,0005
Cu	<0,001	Nd	<0,0007	Ta	0,0011

свойств будущих высокопрочных металлических материалов.

В табл. 3–5 представлен полный химический анализ полученных сплавов, выполненный с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Метод основан на применении индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов, а также масс-спектрометра для их разделения и детектирования и является одним из самых прогрессивных методов современного анализа материалов.

В современном производстве металлопродукции уделяется много внимания массовой доле различных газов в составе металлов. Наиболее важные газы, которые могут повлиять на характеристики сплавов, — это азот, кислород и водород. Наиболее распространенным методом анализа содержания газов в металлах является метод сжигания, который позволяет выявлять газовые примеси с точностью до $0,00001\%$. В табл. 6 представлены результаты анализа полученных нами сплавов Cr–M и Cr–W на наличие углерода, серы и газовых примесей.

Таблица 4. Результаты химического анализа синтезированного сплава системы Cr–W (Al)

Table 4. Chemical composition of the synthesized Cr–W (Al) alloy

Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %
Li	<0,0005	Zn	0,0010	Sm	<0,0003
Be	<0,0003	As	<0,0005	Eu	<0,0003
B	<0,0002	V	<0,0003	Gd	<0,0004
Al	4,82	Rb	<0,0005	Tb	<0,0003
Na	0,0019	Sr	0,0006	Dy	<0,0007
Mg	<0,0003	Y	<0,0002	Ho	<0,0003
Si	0,4509	Ga	<0,0007	Er	<0,0003
Ca	<0,0003	Ge	<0,0008	Tm	<0,0001
P	0,0011	Zr	0,0020	Yb	<0,0002
K	0,0062	Nb	<0,001	Lu	<0,0005
Sc	<0,0003	Mo	<0,0006	Hf	<0,0001
Ti	0,0218	Sn	<0,001	Pt-e	<0,002
Cr	42,17	Sb	<0,0003	Re	<0,0002
Fe	0,2131	Ba	<0,0001	W	52,61
Mn	0,0036	La	<0,0003	Pb	0,0019
Co	<0,0005	Ce	<0,0006	Th	<0,0002
Ni	0,0061	Pr	<0,0005	U	<0,0005
Cu	<0,001	Nd	<0,0007	Ta	<0,0005

Таблица 5. Результаты химического анализа синтезированного сплава системы Cr–Al

Table 5. Chemical composition of the synthesized Cr–Al alloy

Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %	Элемент	Доля, мас. %
C	0,015	Ni	0,02	Pb	<0,0005
Si	0,15	W	0,06	Sn	<0,001
S	0,002	Fe	0,17	As	0,0006
P	0,012	N	0,0076	Sb	0,001
Cr	85,2	O	0,0017	Bi	<0,0001
Al	12,43	H	0,0021	Zn	0,002
Mo	0,02	Cu	<0,001	Cd	<0,0001

Таблица 6. Результаты химического анализа синтезированных сплавов Cr–Mo (Al) и Cr–W (Al) на наличие углерода, серы и газовых примесей

Table 6. Results of chemical analysis of the synthesized Cr–Mo (Al) and Cr–W (Al) alloys for carbon, sulfur, and gas impurities

Сплав	Доля, мас. %				
	C	S	O	N	H
Cr–Mo (Al)	0,011	0,0028	0,042	0,019	0,0014
Cr–W (Al)	0,0091	0,00078	0,12	0,0072	0,0012

Анализируя полученные результаты по химическому анализу, можно сделать заключение, что полученные сплавы удовлетворяют всем основным требованиям по допустимым концентрациям как самих целевых элементов, так и примесных компонентов. Особенно следует отметить низкое содержание таких вредных примесей, как сера и водород.

Заключение

В рамках работы были проведены термодинамические анализы температур горения исследуемых экзотермических систем Mo–Cr, W–Cr, Cr₂O₃–Al и CrO₃–Al, которые свидетельствуют о том, что термодинамических «препятствий» для синтеза целевых материалов методом СВС-металлургии не существует.

Среди основных выводов проведенной работы следует отметить:

1. Комплекс проведенных экспериментов показал, что при получении лигатур на основе тугоплавких элементов (Mo–Cr и W–Cr), а также на основе элементов, имеющих большую разницу в температурах плавления (Cr–Al), необходимо увеличивать массу сжигаемой смеси до уровня 1,5–2,0 кг с целью продления времени нахождения расплава в жидком состоянии (времени «жизни» расплава).

2. Величина создаваемого центробежного ускорения должна составлять не менее 50g.

3. С целью повышения температуры синтеза при получении слитка системы Cr–Al следует использовать комбинированный окислитель (Cr₂O₃/CrO₃) на основе смесей оксида хрома (III) и оксида хрома (VI), взятых в соотношениях (Cr₂O₃/CrO₃) от 70/30 до 40/60.

4. Проведенные эксперименты показали необходимость ввода функциональных добавок в количестве 3 % от массы окислителя в виде комплекса двух соединений — криолита и плавикового шпата — с целью снижения температуры плавления шлаковой фазы и, как следствие, улучшения фазо-разделения металлической фазы от оксидной.

5. Согласно анализу результатов экспериментов по получению лигатур Cr–Mo (Al) и Cr–W (Al), выявлена необходимость ввода избыточного содержания MoO₃ и WO₃ соответственно, ввиду неполного восстановления Mo и W из их оксидов.

6. Проведенные анализы микроструктуры полученных лигатур свидетельствуют о наличии дендритной структуры, что типично для литого состояния сплавов.

7. Полученные результаты РФА указывают на необходимость использования керамической формы для обеспечения однородности материала по фазовому составу.

8. Проведенные исследования по анализу химического состава полученных сплавов систем Mo—Cr (Al), W—Cr (Al) и Cr—Al методом ИСП-МС свидетельствуют о достижении целевых составов и их полном соответствии по допустимым концентрациям как самих целевых элементов, так и примесных компонентов. Особенно следует отметить низкое содержание таких вредных примесей, как сера и водород.

Список литературы/References

1. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали. М: МИСИС, 1999. 408 с.
2. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Пирайнен В.Ю. Специальные материалы в машиностроении. СПб.: Химиздат, 2004. 640 с.
3. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. М.: Элиз, 1999. 581 с.
4. Yukhvid V.I., Gorshkov V.A., Sanin V.N., Andreev D.E., Vdovin Yu.S. SHS metallurgy of refractory materials based on molybdenum. In: *Explosive production of new materials: science, technology, business, and innovations: 14th International Symposium (Saint Petersburg, 14–18 May 2018)*. Ed. M.I. Alymov, O.A. Golosova. Moscow: Torus Press, 2018. P. 294–297.
5. Конструкционные сплавы хрома: Сб. науч. трудов. Отв. ред. В.И. Трефилов. Киев: Наукова думка, 1986. 216 с.
6. Kolobov Yu.R., Manokhin S.S., Kudymova Yu.E., Klimenko D.N., Sanin V.N., Ikonnikov D.M., Andreev D.E. SHS-produced cast Ni—Cr—W alloy: structural characterization and mechanical properties. In: *Book of abstracts of XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2017)* (Tbilisi, Georgia, 25–28 September 2017). 2017. P. 230–231.
7. Yuxhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Sachkova N.V. SHS metallurgy of composite materials based on the Nb—Si system. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2018;59(1):42–49.
8. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018;61(5):339–347. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-339-347>
Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS technology of composition ferroalloys Part I. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovandium and ferrochromium nitrides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(5):339–347. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-5-339-347>
9. Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида ферросилиция и бориды ферротитана. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2018;61(7):527–535. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-7-527-535>
Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS technology of composition ferroalloys Part II. Synthesis of ferrosilicon nitride and ferrotitanium boride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018;61(7):527–535. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-7-527-535>
10. Ziatdinov M.Kh. Metallurgical SHS processes as a route to industrial-scale implementation: An autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2018;27(1):1–13. <https://doi.org/10.3103/S1061386218010132>
11. Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е., Алымов М.И. Центробежная СВС-металлургия. Решение практических задач. В кн. *Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлургия и горение систем термитного типа*. Под общ. ред. М.И. Алымова. М.: РАН, 2021. Глава 7. С. 321–372.
12. Yuxhvid V.I., Ikonnikov D.M., Andreev D.E., Sanin V.N., Alymov M.I., Sachkova N.V., Semenova V.N., Kovalev I.D. Centrifugal SHS-metallurgy of nitrogen steels. *Letters on Materials*. 2018;8(4(32)):499–503.
13. Юхвид В.И., Горшков В.А., Санин В.Н. Получение новых керамических и композиционных материалов методами СВС-металлургии. В кн. *Технологическое горение*. Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, 2018. Глава 14. С. 350–371. <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000014>
14. Sanin V., Andreev D., Ikonnikov D., Yuxhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting — SHS process. *Open Journal of Metal*. 2013;3(2B):12–24. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2013.32A2003>
15. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Ч. 1. Металлургия сплавов кремния, марганца и хрома: Учеб. пос. М.: МИСИС, 2006. 117 с.
16. Yuxhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Gorshkov V.A., Alymov M.I. Synthesis of cast composite materials by SHS metallurgy methods. *Key Engineering Materials*. 2017;(746):219–232. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.746.219>
17. Sanin V.N., Ikonnikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yuxhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of cast Co—Cr—Fe—Ni—Mn high-entropy alloys strengthened

- by precipitates based on Mo and Nb borides and silicides. *Physical Mesomechanics*. 2021;24(6):692–700. <https://doi.org/10.1134/S1029959921060072>
18. Sanin V.N., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Ikornikov D.M., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S. SHS of cast refractory alloys for reprocessing into micro granules used in 3D additive technologies. In: *Book of abstracts of XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2017)* (Tbilisi, Georgia, 25–28 September 2017). 2017. P. 224–226.
 19. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
 20. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1023 с.
 21. Kocherzhinskii Yu.A., Vasilenko V.I. Fusibility diagrams of the systems Mo–Nb (V, Cr), V–Nb (Cr), and Mo–V–Nb (Cr). *Russian Metallurgy (Metally)*. 1985;(2):186–190.
 22. Kocherzhinskii Yu.A., Vasilenko V.I. Fusibility diagram of molybdenum–chromium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1979;(4):205–207.
 23. Nagender Naidu S.V., Sriramamurthy A.M., Rama Rao P. The Cr–W (chromium–tungsten) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984;5(3):289–307.
 24. Алисова С.П., Будберг П.Б., Агеев Н.В. Диаграммы состояния металлических систем. М.: ВИНТИ, 1975. 268 с.
 25. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. The CaO–Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1965;64:409–418.
 26. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. The 12CaO·7Al₂O₃ phase in the CaO–Al₂O₃ system. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1965;64:323–382.

Информация об авторах

Анастасия Николаевна Кубанова – аспирант Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), мл. науч. сотрудник Тульского государственного педагогического университета им. Л.Н. Толстого.

<https://orcid.org/0000-0001-6685-1447>

E-mail: kubanovaan@tsput.ru

Денис Михайлович Икорников – науч. сотрудник ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-8082-4442>

E-mail: denis-ikornikov@yandex.ru

Владимир Николаевич Санин – д.т.н., ст. науч. сотрудник ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0001-8402-4605>

E-mail: svn@ism.ac.ru

Дмитрий Александрович Мартынов – ген. директор ООО «Центр исследований, дизайна и технологий».

E-mail: martynov@rdtcenter.com

Information about the authors

Anastasiya N. Kubanova – Graduate Student of the Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Junior Research Scientist of Tula State Pedagogical University n.a. L.N. Tolstoy.

<https://orcid.org/0000-0001-6685-1447>

E-mail: kubanovaan@tsput.ru

Denis M. Ikornikov – Research Scientist, ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-8082-4442>

E-mail: denis-ikornikov@yandex.ru

Vladimir N. Sanin – Dr. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist, ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0001-8402-4605>

E-mail: svn@ism.ac.ru

Dmitry A. Martynov – General Manager of LLC “Research, Design and Technology Center”.

E-mail: martynov@rdtcenter.com

Вклад авторов

А.Н. Кубанова – анализ литературных данных, работа с экспериментальными данными, написание статьи.

Д.М. Икорников – подготовка материалов для экспериментов, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

В.Н. Санин – определение цели работы, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, редактирование статьи.

Д.А. Мартынов – описание проблемы и определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A.N. Kubanova – literature review, analysis of experimental data, manuscript writing.

D.M. Ikornikov – preparation of mixtures and raw materials, experimental work, participation in result discussions.

V.N. Sanin – definition of the research objective, experimental work, participation in result discussions, manuscript editing.

D.A. Martynov – problem formulation and definition of the research objective, participation in result discussions.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024, доработана 18.07.2024, подписана в печать 22.07.2024

The article was submitted 08.04.2024, revised 18.07.2024, accepted for publication 22.07.2024

УДК 621.74.045

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-41-57>

Научная статья

Research article



Влияние покрытий для карбамидных моделей на качество оболочковых форм, полученных с применением водных связующих

В.Е. Баженов¹, Е.П. Ковышкина¹, А.А. Никитина¹, Ю.В. Целовальник¹,
А.А. Белова¹, А.В. Колтыгин¹, В.Д. Белов¹, Б.Е. Хвацков²

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

² ПАО «ОДК-Кузнецов»
Россия, 443009, г. Самара, Заводское шоссе, 29

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

Аннотация: При изготовлении отливок методом литья по выплавляемым моделям наряду с восковыми выплавляемыми используют и водорастворимые солевые модели на основе карбамида. Известно, что карбамидные модельные массы обеспечивают высокую прочность и позволяют сохранять форму моделей даже в случае повышения температуры в цехе. Тем не менее в силу экологических и производственных причин в настоящее время актуальным является переход на технологический процесс с применением готовых водных связующих на основе силиказоля. При этом возникают проблемы, связанные с изготовлением керамической оболочковой формы, из-за взаимодействия модельной массы и суспензии на водном связующем. В работе рассмотрена эффективность защитных покрытий на основе ремонтного воска, лака (АК 593) и лака с канифолью, нанесенных на водорастворимые модели на основе карбамида с добавками сульфата магния, нитрата калия, поливинилового спирта и диметилглиоксима. Степень взаимодействия оценивали по краевому углу смачивания и площади растекания водного связующего по поверхности образцов модельных масс с различными покрытиями. Было установлено, что все покрытия обеспечивают увеличение краевого угла смачивания и уменьшение площади растекания. Также с использованием ряда модельных составов с защитными покрытиями были получены керамические формы и отливки из никелевого жаропрочного сплава, для которых оценивали шероховатость и размерную точность. Было показано, что в случае нанесения покрытия на основе ремонтного воска защитные свойства недостаточны, что приводит к появлению трещин и наплывов в форме. В отливке это выражается в образовании механического пригара и значительном снижении размерной точности. В случае применения покрытий на основе лака и лака с канифолью каких-либо дефектов в форме или отливке не наблюдается, и именно эти покрытия можно рекомендовать в качестве защитных при использовании модельных составов на основе карбамида и суспензий на основе водных связующих.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, карбамидные модельные массы, растворимые солевые модели, водные связующие, защитные покрытия, краевой угол смачивания.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. по соглашению о предоставлении субсидии № 075-11-2022-023 от 06.04.2022 г. «Создание технологии изготовления уникальных крупногабаритных отливок из жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей, ориентированной на использование отечественного оборудования и организацию современного ресурсоэффективного, компьютероориентированного литейного производства».

Для цитирования: Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Никитина А.А., Целовальник Ю.В., Белова А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Хвацков Б.Е. Влияние покрытий для карбамидных моделей на качество оболочковых форм, полученных с применением водных связующих. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):41–57. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-41-57>

Influence of coatings for urea-based patterns on the quality of shell molds produced using colloidal silica binders

V.E. Bazhenov¹, E.P. Kovyshkina¹, A.A. Nikitina¹, Yu.V. Tselovalnik¹,
A.A. Belova¹, A.V. Koltygin¹, V.D. Belov¹, B.E. Hvatskov²

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

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

² PJSC “UEC-Kuznetsov”

29 Zavodskoe Shosse, Samara 443009, Russia

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

Abstract: In the investment casting process, in addition to wax patterns, water-soluble salt patterns made of urea are also used. It is known that urea-based patterns provide high strength and allow the patterns to maintain their shape even if the temperature in the foundry increases. However, due to environmental and production-related reasons, there is currently a growing demand for transitioning to a technological process involving colloidal silica binder. This transition presents challenges related to the manufacturing of ceramic shell molds due to the interaction between the pattern compound and the colloidal silica binder slurry. This study examines the effectiveness of protective coatings based on repair wax, varnish (AK 593), and varnish with rosin, applied to water-soluble urea-based patterns containing additives such as magnesium sulfate, potassium nitrate, polyvinyl alcohol, and dimethylglyoxime. The degree of interaction was assessed by measuring the wetting angle and the spreading area of the colloidal silica binder over the surface of pattern samples with various coatings. It was found that all coatings contributed to an increase in the wetting angle and a reduction in the spreading area. Additionally, ceramic molds and castings made of nickel superalloy were produced using a series of pattern compounds with protective coatings. The surface roughness and dimensional accuracy of the castings were evaluated. It was demonstrated that the protective properties of the repair wax-based coating were insufficient, leading to the formation of cracks and sagging in the mold. This resulted in penetration defects in the castings and a significant decrease in dimensional accuracy. In contrast, when using coatings based on varnish and varnish with rosin, no defects were observed in the mold or castings, making these coatings recommended as protective solutions for urea-based pattern compounds in contact with colloidal silica binder slurries.

Keywords: urea-based pattern compounds, water-soluble salt patterns, colloidal silica binders, protective coatings, wetting angle.

Acknowledgments: This research received financial support from the Ministry of Science and Higher Education in the Russian Federation (Agreement No. 075-11-2022-023 from 06 April 2022) under the program “Scientific and technological development of the Russian Federation” according to governmental decree No. 218 dated 09 April 2010.

For citation: Bazhenov V.E., Kovyshkina E.P., Nikitina A.A., Tselovalnik Yu.V., Belova A.A., Koltygin A.V., Belov V.D., Hvatskov B.E. Influence of coatings for urea-based patterns on the quality of shell molds produced using colloidal silica binders. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):41–57. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-41-57>

Введение

Среди применяемых в настоящее время литейных технологий для изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок из никелевых жаропрочных сплавов в основном используется метод литья по выплавляемым моделям (ЛВМ) [1–2]. В его основе — получение в металлической пресс-форме выплавляемой модели будущей отливки, чаще всего из модельных масс на основе наполненных восков [3]. Модельные массы на основе наполненных восков имеют ряд недостатков, что заставляет авиационные предприятия по сей день использовать для изготовления моделей крупногабаритных корпусных отливок водорастворимые модели на основе карбамида

($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) [4–9]. К преимуществам солевых водорастворимых моделей относятся их высокая прочность, твердость, низкая линейная усадка, малая зольность [10; 11]. Помимо низкой величины усадки, высокой точности получаемых отливок способствует отсутствие размягчения и ползучести модели при повышении температуры, характерных для восковых моделей [12]. Карбамид также находит свое применение при получении пеноматериалов методом ЛВМ [13–15]. Наряду с классическим способом получения солевых водорастворимых моделей в пресс-формах, для изготовления моделей могут использоваться аддитивные технологии [16].

В связи с тем, что солевые модели растворимы в воде, необходимо предотвратить растворение модели в ходе формирования огнеупорной оболочки [17]. Одним из способов решения проблемы растворения модели является применение не содержащих химически свободную воду суспензий, изготовленных, например, на основе гидролизованного раствора этилсиликата (ЭС) типа орг-1 [18]. Однако существует ряд проблем, связанных с использованием ЭС на производстве. Известно, что отверждение суспензии на основе ЭС происходит в кислой среде, а карбамид имеет водородный показатель, близкий к нейтрально-щелочному [17]. Таким образом, при контакте модели и суспензии происходит снижение качества внутреннего слоя формы и его разупрочнение, что сказывается на качестве отливок [10]. В то же время применение в современном производстве суспензий на основе ЭС неэкологично из-за использования для сушки слоев оболочковой формы паров аммиака, а технологический процесс изготовления форм, основанный на применении ЭС, не поддается автоматизации [18].

В настоящее время суспензии на готовом водном связующем на основе силиказоля постепенно вытесняют суспензии на ЭС. В отличие от последних они негорючи и отверждаются сушкой на воздухе, поэтому подходят для организации автоматизированного или роботизированного литейного производства. Однако для суспензий, приготовленных на водном связующем, проблема растворения и последующего взаимодействия с солевыми моделями стоит еще более остро, чем для суспензий на основе гидролизованного раствора этилсиликата [17].

Один из способов снижения интенсивности взаимодействия солевых моделей с оболочковой формой состоит в изменении состава солевой композиции, например путем добавления компонентов, которые будут уменьшать скорость растворения моделей. Основными добавками к карбамиду в составах солевых модельных масс являются сульфат магния, нитрат калия, поливиниловый спирт, этиленвинилацетат, воск [19; 20]. В работе [12] для снижения гигроскопичности предложено в модельную массу добавлять диметилглиоксим. Анализ краевого угла смачивания при нанесении водного связующего на модельные массы, содержащие добавки сульфата магния, поливинилового спирта, нитрата калия и диметилглиоксима, показал, что поливиниловый спирт и диметилглиоксим способствуют повышению краевого угла

смачивания и снижению степени взаимодействия связующего с модельной массой [21].

Более предпочтительным способом предотвращения взаимодействия модельной массы с суспензией на водном связующем является защита солевых моделей с помощью нанесения на их поверхность водостойких защитных покрытий. Например, модели на основе карбамида можно кратковременно погружать в жидкий парафин или другую модельную массу на основе восков для образования гидрофобной пленки на их поверхности [10]. В работе [22] показано, что защитное покрытие, образованное раствором 3 мас. % ПС50-50 в 100 мл бензина Калоша БР-2, обеспечивает максимальный краевой угол смачивания и наименьшую площадь растекания суспензии по поверхности модели. Применение такого защитного покрытия позволило получить керамическую оболочку, обладающую низкой шероховатостью. В работе [23] в качестве защитных покрытий предлагается использовать битумные и перхлорвиниловые лаки со смесевыми растворителями. Применение этих лаков, в зависимости от степени разбавления, позволяет получать защитные пленки толщиной от 4 до 10 мкм, что не оказывает сильного влияния на размерную точность получаемых отливок.

Еще одним интересным способом снижения степени взаимодействия моделей на основе карбамида и водных связующих является применение смешанной технологии изготовления форм. Так, в работах [24; 25] предлагается на модель нанести сначала слой суспензии на гидролизованном растворе этилсиликата, а затем — слой суспензии на водном связующем. Данный способ позволяет частично защитить водорастворимую модель от взаимодействия с водным связующим, однако привносит дополнительные технологические операции. К тому же это не решает проблему, связанную с применением в производстве вредных компонентов.

Таким образом, существуют два основных способа ограничить взаимодействие модельного состава и суспензии: изменение состава модельной массы и нанесение гидрофобного покрытия на поверхность модели. Их совместное изучение представляет научный и практический интерес. В связи с этим целью работы было исследование взаимодействия различных модельных композиций после нанесения защитных покрытий с готовым водным связующим на основе силиказоля.

Материалы и методика исследования

В качестве материалов для исследования были выбраны 5 модельных составов на основе карбамида с добавками сульфата магния, поливинилового спирта, нитрата калия и диметилглиоксима (табл. 1), основные свойства которых были исследованы ранее в работе [21]. Было показано, что добавки поливинилового спирта и диметилглиоксима способствуют увеличению краевого угла смачивания между водным связующим и модельным составом [21].

С использованием формы из алюминиевого сплава были получены растворимые модели, состоящие из стояка с расположенными на нем параллелепипедами размерами $10 \times 25 \times 25$ мм (рис. 1).

В качестве покрытий рассмотрены составы на основе ремонтного воска и лака АК 593 (см. табл. 2). Лак АК-593 представляет собой раствор смолы ВМК-5 в смеси органических растворителей с добавлением пластификатора. Неизвестно, будет ли суспензия оставаться на поверхности модели после покрытия ее лаком АК 593, так как она может стекать с нее при очень высоком краевом угле смачивания. В связи с этим был рассмотрен еще один вариант покрытия, где дополнительно, для

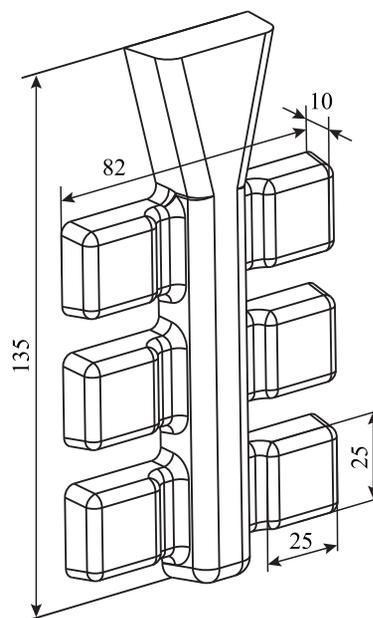


Рис. 1. Схематичное изображение растворимой модели

Fig. 1. Schematic representation of the water-soluble pattern

обеспечения лучшего смачивания поверхности, на лак наносился слой канифоли [26].

На растворимые модели, полученные с использованием каждого из 5 вариантов модельного со-

Таблица 1. Состав модельных масс

Table 1. Composition of pattern compounds

Маркировка состава	Компоненты модельной массы и их содержание, мас. %				
	Карбамид $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Сульфат магния MgSO_4	Поливиниловый спирт $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	Нитрат калия KNO_3	Диметилглиоксим $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
#1	98	2	—	—	—
#2	96	2	2	—	—
#3	90	—	—	10	—
#4	88	—	2	10	—
#5	88	—	—	10	2

Таблица 2. Исследуемые защитные покрытия

Table 2. Investigated protective coatings

Тип покрытия	Состав защитного покрытия и последовательность его нанесения
#В	3 г ремонтного воска (смесь церезина и петролатума) в 100 мл бензина Калоша (ГОСТ 443-76) в 2 слоя с помощью губки
#Л	Лак АК 593 (ТУ 6-10-1053-75) в 1 слой окутанием
#Л + К	Лак АК 593 в 1 слой окутанием + 5 г сосновой канифоли (ГОСТ 19113-84) в 100 мл этилового спирта (ГОСТ 5962-2013) в 2 слоя (нанесение с помощью губки)

става, наносили 3 защитных покрытия. Состав покрытий и последовательность операций при их нанесении представлены в табл. 2. Применялись покрытия на основе воска (#В), лака АК 593 (#Л) и лака с канифолью (#Л + К).

Для оценки степени взаимодействия модельных составов с водным связующим и защитной способности покрытий определяли краевой угол смачивания и площадь растекания водного связующего по поверхности образцов экспериментальных модельных масс с нанесенными покрытиями. Чем ниже значение краевого угла смачивания и больше площадь растекания, тем интенсивнее протекает взаимодействие жидкости и подложки.

Для определения краевого угла смачивания методом лежащей капли и площади растекания на заготовку из модельной массы наносили три капли (0,08–0,09 мл) связующего «UltraCast One+» с помощью пластиковой пипетки. Далее производили видеосъемку капли сбоку с помощью видеокамеры SONY NEX EA50H в режиме макросъемки с макрообъективом «Sony E PZ 18-200 mm F3.5-6.3» и макрокольцами «Meike МК-S-AF3A». Затем из видеозаписи извлекались кадры, соответствующие моменту нанесения капли, а также, далее, каждой 10-й секунде в течение первой минуты. Начиная со второй минуты видеозаписи шаг извлечения кадров увеличивали до 1 мин. Последний кадр соответствовал 6-минутной выдержке капли. По окончании эксперимента осуществляли съемку капли сверху для определения площади растекания. Для каждого модельного состава и типа покрытия эксперимент по определению краевого угла смачивания и площади растекания проводили на 3 образцах. Краевой угол смачивания и площадь растекания определяли на полученных кадрах с помощью программы анализа изображений «ImageJ 1.52a» (National Institutes of Health, США).

Чтобы оценить качество отливок, получаемых с использованием экспериментальных модельных составов и покрытий, были изготовлены керамические формы, в которые заливали образцы из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ. Указанный сплав применяется в отечественном авиастроении для крупногабаритного корпусного литья, используемого в конструктивных элементах камер сгорания. По этой причине сплав часто заливают в керамические формы, при получении которых наполнителем служит плавненный кварц.

Модели, полученные из модельных составов #2 и #5 со всеми вариантами покрытий, применялись для изготовления керамических форм. Ранее бы-

ли исследованы различные свойства ряда водных связующих, суспензий, а также керамических образцов, полученных с их использованием [27]. Описанная далее технология изготовления керамических форм и применяемые материалы выбраны на основе результатов работы [27].

Суспензию готовили путем смешивания 5 л связующего с 10 кг пылевидного плавленного кварца ПКП 0,045 мм (ООО «Кефрон», г. Екатеринбург). Для первого и второго слоев керамики использовали связующее «UltraCast One+», для последующих — «UltraCast Prime» (оба производства ООО «Технопарк», г. Москва). После замешивания суспензия выдерживалась в течение 24 ч для обеспечения смачивания микропорошка связующим и выхода воздуха. Перед использованием суспензию перемешивали. Затем определяли ее условную вязкость с помощью вискозиметра ВЗ-4. Если вязкость не соответствовала целевым значениям (60 с для суспензии 1-го и 2-го слоев и 40 с для 3-го и последующих слоев), в нее дополнительно добавляли связующее, производили повторное перемешивание и снова определяли вязкость, пока не достигались указанные выше значения. На модель окунанием наносили суспензию и осуществляли обсыпку плавленным кварцем ПК 0,25–0,4 мм (1–2 слой), ПК 0,4–0,6 мм (3–4 слой) и ПК 0,5–1,0 мм (5–7 слой) производства ООО «Кефрон». Финальный 8-й слой суспензии наносили без последующей обсыпки (облицовочный слой). Сушку 1-го слоя производили на воздухе ($t = 21 \pm 22$ °С, влажность 55–72 %) в течение 2 ч, а каждого из последующих слоев — с обдувом воздухом ($t = 21 \pm 22$ °С, влажность 64–85 %, $\tau = 2$ ч). Модельный состав удаляли через 24 ч после нанесения финишного слоя путем его растворения в горячей воде ($t = 95 \pm 5$ °С).

Готовые формы устанавливали в контейнер и снаружи засыпали опорным наполнителем — крупным кварцевым песком. Далее осуществляли прокалку форм — в течение 2 ч нагревали их до температуры 900 °С с последующей выдержкой 4 ч. Перед заливкой контейнер с формами переносили на заливочный плац. В качестве шихты использовали готовый никелевый жаропрочный сплав ВЖЛ14Н-ВИ (ОСТ 1 90126-85, мас. %: Ni — основа; С — до 0,08; Cr — до 20,0; Mo — до 5,0; Al — до 1,5; Ti — до 2,9; Nb — до 2,8; Fe — до 10), изготовленный ВИАМ (г. Москва). Плавку вели в индукционной печи (ООО НПП «РЭЛЕК», г. Екатеринбург) в периклазовом тигле (НТЦ «Бакор», г. Щербинка). Масса выплавляемого сплава составляла 8 кг. Плавку вели под покровом боя силикатного стек-

ла. Разливку расплава в литейные формы проводили при температуре ~ 1500 °С.

Отличительной особенностью метода литья по выплавляемым моделям являются высокая размерная точность и низкая шероховатость получаемых отливок. В связи с этим для отливок, выполненных с использованием различных модельных составов и покрытий, определяли шероховатость и отклонения размеров, а также, на основании полученных размеров, усадку, так как ее необходимо учитывать при разработке технологии изготовления отливки.

Шероховатость поверхности литых образцов измеряли с помощью профилометра M300C («MarSurf», Германия). Среднее значение получали по результатам 7 измерений.

Для определения размеров литых образцов, а также их линейной усадки производили лазерное сканирование отлитых образцов посредством ручного 3D-сканера «KScan Magic» (ScanTech, Китай). Точность измерения прибора составляла ± 20 мкм. Обработку результатов оцифровки выполняли с помощью программы «Geomagic Design X» (3D Systems, США). Измеряли ширину отливки (l_M) в 3 местах. Зная ширину полости в форме, используемой для получения модели ($l_\Phi = 82$ мм), вычисляли суммарную линейную усадку модели, керамической формы и сплава с помощью выражения $\varepsilon = [(l_\Phi - l_M)/l_\Phi] \cdot 100$ %.

Поскольку для высокотемпературных сплавов характерно взаимодействие с материалами форм, изучали структуру поверхностных слоев формы после заливки и отливки. Микроструктуру и фазовый состав поверхностного слоя отливок и форм исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Vega SBH3» (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа (Oxford, Великобритания) и оптического микроскопа (ОМ) «Axio Observer. D1m» (Carl Zeiss, Германия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость краевого угла смачивания (θ) от времени выдержки (τ) капли водного связующего на поверхности образцов из исследуемых модельных составов с покрытиями и без. В случае отсутствия покрытия (рис. 2, а) краевой угол смачивания сразу после нанесения связующего составил $20\text{--}40^\circ$, а после 5-минутной выдержки — $\theta = 2\pm 13^\circ$ [21]. Наличие в модельном составе добавки поливинилового спирта и диме-

тилглиоксима приводит к более высоким значениям θ .

На рис. 2, б представлены значения краевого угла смачивания для тех же модельных составов, но после нанесения защитного покрытия на основе воска. Начальные значения θ сразу после нанесения капли связующего для образцов с покрытием #В составляют $35\text{--}43^\circ$, что достаточно близко к значениям, полученным для модельных масс без покрытия. В то же время можно видеть, что при дальнейшей выдержке капли на поверхности образца уменьшение краевого угла смачивания не столь значительно, в сравнении со случаем отсутствия покрытия. Аналогичные результаты были получены ранее в работе [22], и это свидетельствует о том, что интенсивность взаимодействия модельной массы и связующего снижается после нанесения покрытий на основе воска. Вероятнее всего, при нанесении покрытия #В и последующем высыхании растворителя покрытие не полностью покрывает поверхность образца и имеются очаги растворения модели. Следует отметить, что композиция модельного состава также оказывает влияние на краевой угол смачивания, и максимальные значения θ наблюдаются для состава с добавкой диметилглиоксима. Эта добавка способствует снижению гигроскопичности модельной массы и, таким образом, обеспечивает повышение краевого угла смачивания. Что же касается остальных составов, то значения θ для них достаточно близки и после нанесения покрытия #В составляют $17\text{--}27^\circ$. То есть влияния добавки поливинилового спирта на увеличение краевого угла смачивания в данном случае не обнаружено.

На рис. 2, в приведены значения краевого угла смачивания после нанесения лака. Можно видеть, что его начальные значения сразу после нанесения покрытия составляют $\sim 41^\circ$ для составов #4 и #5, $\sim 32^\circ$ — для составов #1 и #2, $\sim 23^\circ$ — для состава #3. То есть минимальное значение краевого угла смачивания наблюдается для модельного состава, который содержит только нитрат калия. Составы, содержащие сульфат магния, имеют чуть большее значение θ , причем поливиниловый спирт никак не влияет на величину θ . Максимальное значение краевого угла смачивания обеспечивается для составов с добавками нитрата калия, поливинилового спирта и диметилглиоксима. Влияние поливинилового спирта на показатель θ обусловлено снижением гигроскопичности модельного состава. Ранее было установлено, что образцы из модельного состава #3 имеют максимальную ше-

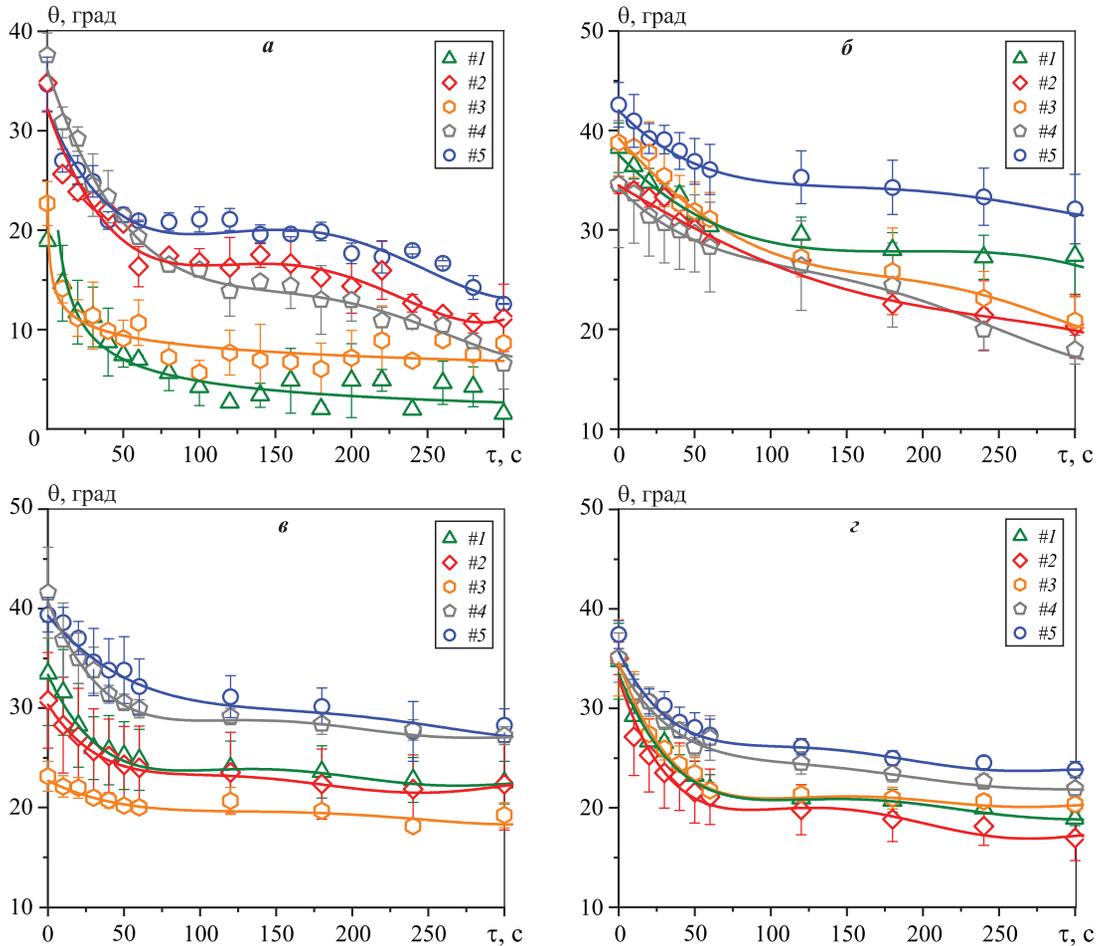


Рис. 2. Краевой угол смачивания (θ) водным связующим поверхности образцов модельных масс без покрытия (**a**) [21] и с покрытиями #В (**б**), #Л (**в**), #Л + К (**з**) (см. табл. 2) в зависимости от времени (τ) для модельных составов #1–#5

#1 – 98 % карбамида + 2 % сульфата магния; #2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;
 #3 – 90 % карбамида + 10 % нитрата калия; #4 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % поливинилового спирта;
 #5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 2. Wetting angle with colloidal silica binder of the surface of pattern samples without coating (**a**) [21] and with coatings #Wax (**b**), #Varnish (**v**) and #Varnish + Rosin (**z**) (Table 2) as a function of time for pattern compounds #1–#5

#1 – 98 % urea + 2 % magnesium sulfate; #2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #3 – 90 % urea + 10 % potassium nitrate; #4 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

роховатость [21]. По всей видимости, это связано с тем, что структура модельных составов после затвердевания может различаться и слой покрытия на их поверхности формируется неодинаково. В случае нанесения лакового покрытия краевой угол смачивания в ходе выдержки образцов мало меняется и уменьшается на 4–15° после 5-минутной выдержки. Небольшое снижение краевого угла смачивания со временем, а также влияние композиции модельного состава на его величину могут свидетельствовать как о нарушении целостности покрытия, так и о взаимодействии покрытия со связующим.

Нанесение дополнительного слоя канифоли на лаковое покрытие (рис. 2, з) приводит к тому, что в начальный момент после нанесения связующего краевой угол смачивания вообще не зависит от вида композиции модельного состава и составляет ~35°. В ходе выдержки капли связующего на поверхности образца значения θ меняются неодинаково, и проявляется близкая к полученной для лакового покрытия зависимость. Это может быть связано с тем, что в начальный момент, после нанесения капли связующего, краевой угол смачивания определяется именно взаимодействием связующего со слоем канифоли. В дальнейшем

происходит его нарушение, и взаимодействие связующего происходит с лаковым покрытием. В среднем, для всех составов, краевой угол смачивания составляет 17–23°.

Помимо краевого угла смачивания, для оценки защитных свойств покрытий можно использовать площадь растекания (S) связующего по поверхности образца из модельного состава. На рис. 3 представлена площадь растекания связующего на поверхности образцов из исследуемых модельных составов с различными вариантами покрытий по прошествии 2 ч (после полного высыхания связующего). Максимальная площадь растекания 170–180 мм² была получена для образцов модельных масс на основе карбамида с добавками поливинилового спирта (#2 и #4), покрытых защитным

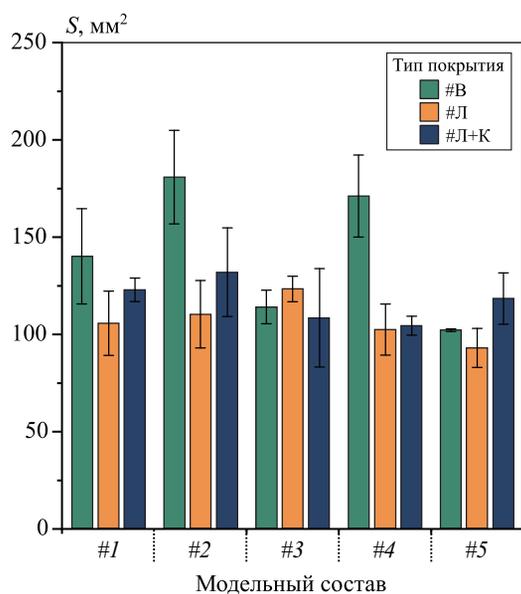


Рис. 3. Площадь растекания водного связующего на поверхности образцов модельных масс с покрытиями #В, #Л и #Л + К (см. табл. 2) после выдержки 2 ч для модельных составов #1–#5
 #1 – 98 % карбамида + 2 % сульфата магния;
 #2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;
 #3 – 90 % карбамида + 10 % нитрата калия;
 #4 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % поливинилового спирта;
 #5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 3. Spreading area of the colloidal silica binder on the surface of pattern compound samples with coatings #W, #V and #V + R (see Table 2) after a 2-hour holding period for pattern compounds #1–#5

#1 – 98 % urea + 2 % magnesium sulfate;
 #2 – 96% urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #3 – 90 % urea + 10 % potassium nitrate;
 #4 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

составом на основе ремонтного воска. Также высокое значение $S = 140$ мм² было получено для модельного состава с сульфатом магния (#1) с покрытием на основе воска. С учетом высоких значений доверительных интервалов можно сказать, что для всех модельных составов, покрытых только лаком и лаком с канифолью, площадь растекания связующего составляет 90–130 мм². В целом полученные результаты S подтверждают выводы, сделанные в ходе анализа краевых углов смачивания, о том, что лаковые покрытия, в отличие от покрытия на основе воска, обеспечивают лучшие защитные свойства, причем значения краевого угла смачивания и площади растекания в большей степени определяются именно защитными свойствами самих покрытий, а не модельных составов. Также необходимо отметить, что если рассматривать влияние различных покрытий на площадь растекания связующего для различных модельных составов, то минимальные значения S (как и максимальные значения углов θ) наблюдаются для образцов с добавкой диметилглиоксима (состав #5). Как было указано ранее, эта добавка в значительной степени снижает гигроскопичность модельного состава.

Основываясь на результатах определения краевого угла смачивания и площади растекания связующих, для дальнейшего исследования были выбраны два модельных состава: #2 (96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта) и #5 (88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима). На рис. 4 представлены фотографии керамических форм, полученных с использованием модельных составов #2 и #5 и покрытий на основе ремонтного воска и лака, на разных этапах изготовления.

При нанесении первых двух слоев керамики на модель из состава #2 с покрытием на основе ремонтного воска были обнаружены небольшие наплывы (рис. 4, а). При изучении краевого угла смачивания и площади растекания связующего на модельном составе было обнаружено, что в случае явного взаимодействия связующего с модельным составом одновременно происходит растворение модельного состава связующим (образуется углубление в образце) и рост кристаллов связующего на границе раздела модель–связующее. При этом вырастают достаточно крупные кристаллы модельного состава, выходящие за исходные границы образца. По всей видимости, формирование наплывов связано с недостаточными защитными свойствами покрытия, что приводит к частичному растворению модельного состава и, одновремен-

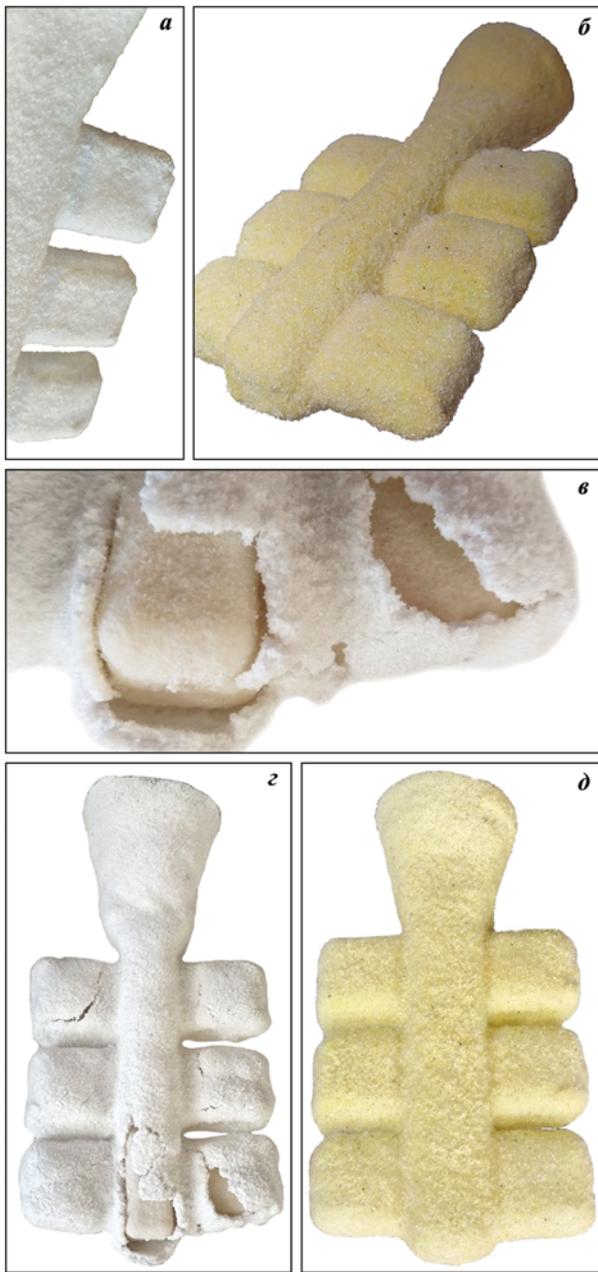


Рис. 4. Фотографии керамических форм, полученных с использованием различных модельных масс и защитных покрытий

a, б – модельный состав #2 (96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта) с покрытием на основе ремонтного воска (#В) в 2 слоя (*a*) и 7 слоев (*б*);

в–д – модельный состав #5 (88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима) с покрытием на основе ремонтного воска (#В) в 2 слоя (*в, з*) и лака (#Л) в 7 слоев (*д*)

Fig. 4. Photographs of ceramic molds produced using various pattern compounds and protective coatings

a, б – pattern compound #2 (96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol) repair wax-based coating #W, 2 layers (*a*) and 7 layers (*б*);

в–д – pattern compound #5 (88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime) with a repair wax-based coating #W, 2 layers (*в, з*), and varnish-based coating #V, 7 layers (*д*)

но, росту кристаллов модельного состава, которые и отодвигают слой керамики. Несмотря на это, все 7 слоев керамики были нанесены на модель. Внешний вид формы представлен на рис. 4, б.

В случае использования модельной массы, содержащей диметилглиоксим (#5), с покрытием на основе ремонтного воска (#В), при нанесении первых слоев керамики наблюдаются их растрескивание и разрушение. На рис. 4, *в* и *з* хорошо видно, что под слоем растрескавшейся керамики модель имеет достаточно шероховатую поверхность, не свойственную модели до нанесения керамики, — это говорит о протекании взаимодействия модели со связующим. Причины разрушения в данном случае те же, что описаны ранее для модели из модельного состава #2 с покрытием на основе ремонтного воска. Что же касается покрытий на основе лака (#Л и #Л + К), то во всех случаях образования наплывов не наблюдалось и для обоих модельных составов #2 и #5 были получены качественные керамические формы. Пример качественной формы, полученной с использованием модели из модельного состава с диметилглиоксимом (#5) и покрытой лаком (#Л), представлен на рис. 4, *д*.

На рис. 5 представлены фотографии образцов из сплава ВЖЛ14Н-ВИ, залитых в керамические формы, полученные с использованием модельных масс #2 и #5 с покрытиями на основе ремонтного воска, лака и лака с канифолью. Как было указано выше, получить форму с применением модельного состава с добавкой диметилглиоксима (#5) и покрытием на основе ремонтного воска (#В) не удалось. Несмотря на то, что форма, полученная с использованием модельной массы с добавками сульфата магния и поливинилового спирта (#2) с покрытием на основе воска, не разрушилась, на поверхности отлитых образцов имелся пригар (рис. 5, *a*), образовавшийся из-за разрушения поверхностного слоя керамики и пропитки разрушенного слоя расплавом. Ранее было показано (см. рис. 4, *a*), что при формировании слоев формы наблюдались локальные вздутия оболочки. Что же касается образцов, покрытых лаком (#Л) и лаком с канифолью (#Л + К) (рис. 5, *б–д*), то можно видеть, что поверхность всех образцов не имеет дефектов. Это подтверждает высокие защитные свойства лака.

На рис. 6 показаны шлифы образцов, представленных на рис. 5, в поперечном сечении. Можно видеть, что толщина пригара на образце, полученном в форме, где в качестве модельной массы использовался состав #2, а модель была покрыта защитным слоем на основе ремонтного воска

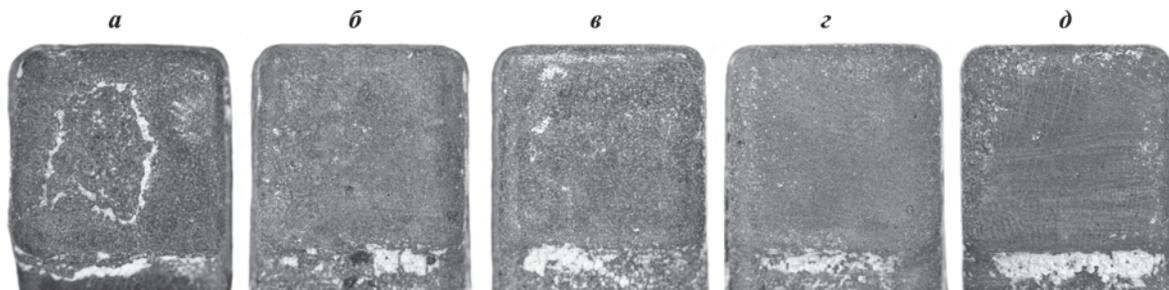


Рис. 5. Фотографии поверхности отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модельных масс #2 (а–в) и #5 (г, д) с защитными покрытиями на основе ремонтного воска #В (а), лака #Л (б, г) и лака с канифолью #Л + К (в, д)
 #2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;
 #5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 5. Surface photographs of cast samples produced in ceramic molds using pattern compounds #2 (a–в) and #5 (г, д) with protective coatings based on repair wax #W (а), varnish #V (б, г), and varnish with rosin #V + R (в, д)
 #2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

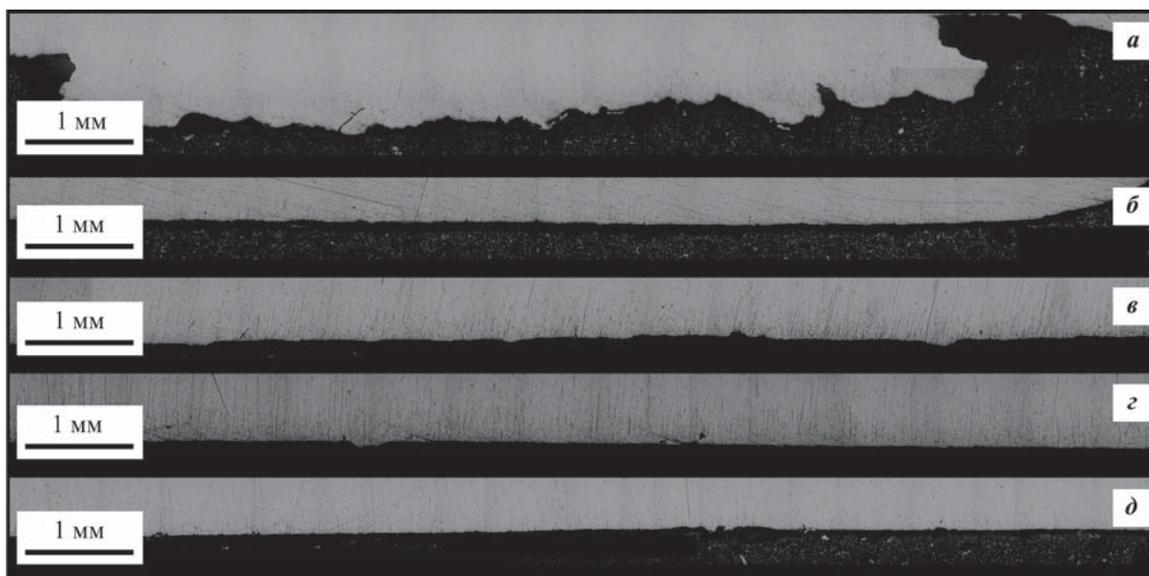


Рис. 6. Микроструктура (ОМ) шлифов (поперечное сечение) отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модельных масс #2 (а–в) и #5 (г, д) с защитными покрытиями на основе ремонтного воска #В (а), лака #Л (б, г) и лака с канифолью #Л + К (в, д)
 #2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;
 #5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 6. Microstructure (OM) of cross-sectioned as-cast samples produced in ceramic molds using pattern compounds #2 (a–в) and #5 (г, д) with protective coatings based on repair wax #W (а), Varnish #V (б, г), and Varnish with Rosin #V + R (в, д)
 #2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;
 #5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

(рис. 6, а), составляет ~1 мм. Остальные образцы, где в качестве защитного покрытия на модельном составе использовался лак (#Л) и лак с канифолью (#Л + К) (рис. 6, б–д), имеют незначительное количество дефектов на поверхности.

На рис. 7 представлены значения шероховатости поверхности отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модель-

ных масс с добавками сульфата магния и поливинилового спирта (#2), а также нитрата калия с диметилглиоксимом (#5), покрытых защитными составами на основе ремонтного воска, лака и лака с канифолью. Минимальное значение шероховатости ($Rz = 24$ мкм) было получено для отлитых образцов, при получении которых применялись модельная масса с добавкой нитрата калия и ди-

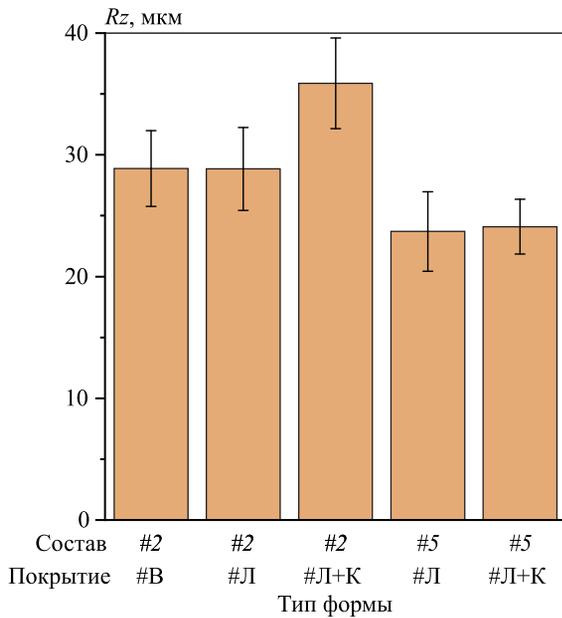


Рис. 7. Шероховатость поверхности отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модельных масс #2 и #5 с защитными покрытиями на основе ремонтного воска (#В), лака (#Л) и лака с канифолью (#Л + К)

#2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;

#5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 7. Surface roughness of as-cast samples produced in ceramic molds using pattern compounds #2 and #5 with protective coatings based on repair wax (#W), varnish (#V) and varnish with rosin (#V + R)

#2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;

#5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

метилглиоксима (#5) и покрытия на основе лака. При этом использование аналогичных покрытий на модельном составе #2, с добавками сульфата магния и поливинилового спирта, обеспечило чуть бóльшие значения шероховатости ($Rz = 29 \pm 36$ мкм). Литой образец, при получении которого покрытием на модели #2 служил состав на основе ремонтного воска, показал аналогичную шероховатость $Rz = 29$ мкм. В данном случае оценивали шероховатость участка поверхности образца без механического пригара. Таким образом, все покрытия обеспечивают близкие значения шероховатости литых образцов $Rz = 24 \pm 36$ мкм. По всей видимости, это связано с тем, что после удаления модели и прокалки никаких следов покрытия не остается, а шероховатость полностью определяется характеристиками суспензии и наполнителя, используемых при получении керамической формы.

На рис. 8, а представлена микроструктура образца (СЭМ), отлитого в керамическую форму, полученную с использованием модельной массы #2 (96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта) с покрытием на основе ремонтного воска. Можно видеть, что в месте, где качественная поверхность образца переходит в пригар, имеются поднутрения. Микроструктура такого поднутрения при большем увеличении, а также карты распределения ряда элементов в этой области приведены на рис. 8, б–д. По результатам микрорентгеноспектрального анализа в поднутрениях находятся частицы, содержащие Si и O. Таким образом, можно предположить, что это частицы наполнителя керамической формы, которые отделились от формы в момент извлечения из нее отливки. Это подтверждает предположение, что рассмотренные ранее напыльвы, наблюдаемые при получении формы, образуются из-за отслоения слоев керамики.

Для химически активных расплавов важное значение имеет оценка их взаимодействия с материалами формы. На рис. 9, а представлена микроструктура контактного слоя в поперечном сечении на поверхности керамической формы, полученной с использованием модельной массы #5 (88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима) с покрытием на основе лака (#Л). В соответствии с картами распределения Si и O (рис. 9, б и в) керамика имеет достаточно четкую границу. На ее поверхности находится слой, богатый Cr и Fe (рис. 9, д и е), толщиной не более 50 мкм. Следует отметить, что слой не сплошной, что может быть связано с его недостаточной прочностью и частичным разрушением в процессе приготовления металлографического шлифа. Известно, что хром обладает высокой упругостью пара и при заливке оседает на поверхности формы, попутно взаимодействуя с кислородом воздуха. Таким образом, каких-либо признаков взаимодействия расплава с формой не обнаружено. Как было указано ранее, применяемые покрытия полностью удаляются в процессе прокалки керамической формы.

Результаты лазерного сканирования отлитых образцов, полученных в керамических формах с применением модельных масс с добавками сульфата магния и поливинилового спирта (#2) и нитрата калия с диметилглиоксимом (#5), покрытых защитными составами на основе ремонтного воска, лака и лака с канифолью, представлены на рис. 10. Видно, что при использовании покрытия на основе ремонтного воска (#В) величина откло-

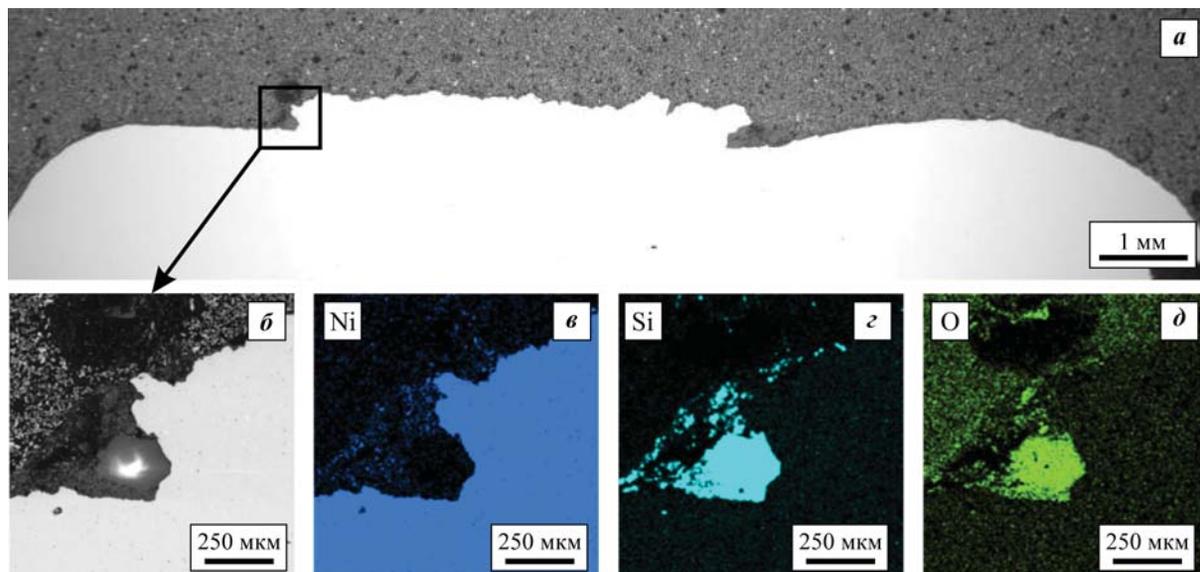


Рис. 8. Микроструктура образца, отлитого в керамическую форму, полученную с использованием модельной массы #2 с покрытием на основе ремонтного воска (#В) (а), увеличенный участок микроструктуры (б) и карты распределения Ni (в), Si (г), O (д)

Модельный состав #2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта

Fig. 8. Microstructure of the sample cast in a ceramic mold produced using pattern compound #2 with a repair wax-based coating (#W) (a), magnified microstructure area (b), and elemental distribution maps of Ni (v), Si (z), and O (d)

Pattern composition #2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol

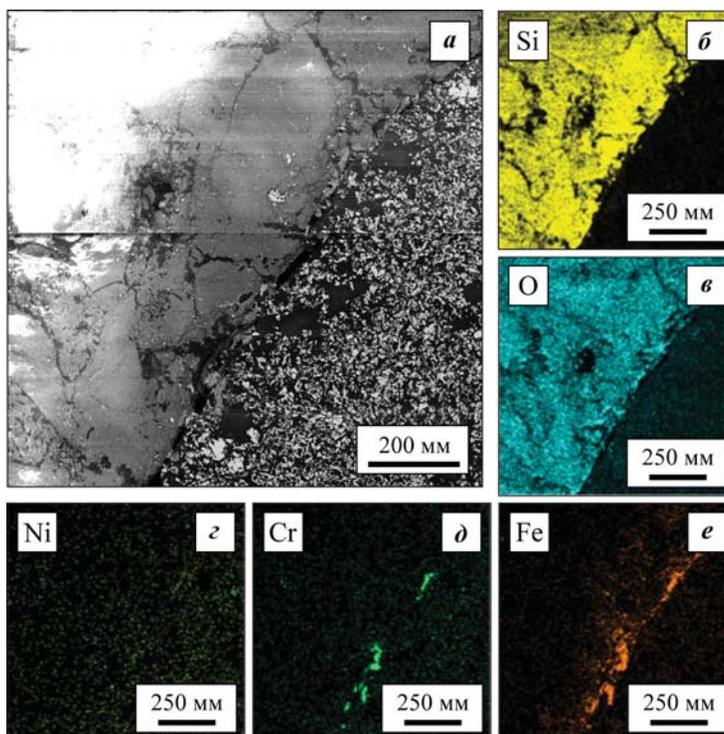


Рис. 9. Микроструктура контактного слоя керамической формы, полученной с использованием модельной массы #5 с покрытием на основе лака (#Л), после заливки сплава (а) и карты распределения Si (б), O (в), Ni (г), Cr (д), Fe (е)

Модельный состав #5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 9. Microstructure of the contact layer of the ceramic mold produced using pattern compound #5 coated with varnish (#V) after alloy pouring (a) and EDS maps of Si (b), O (v), Ni (z), Cr (d), Fe (e)

Pattern composition #5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

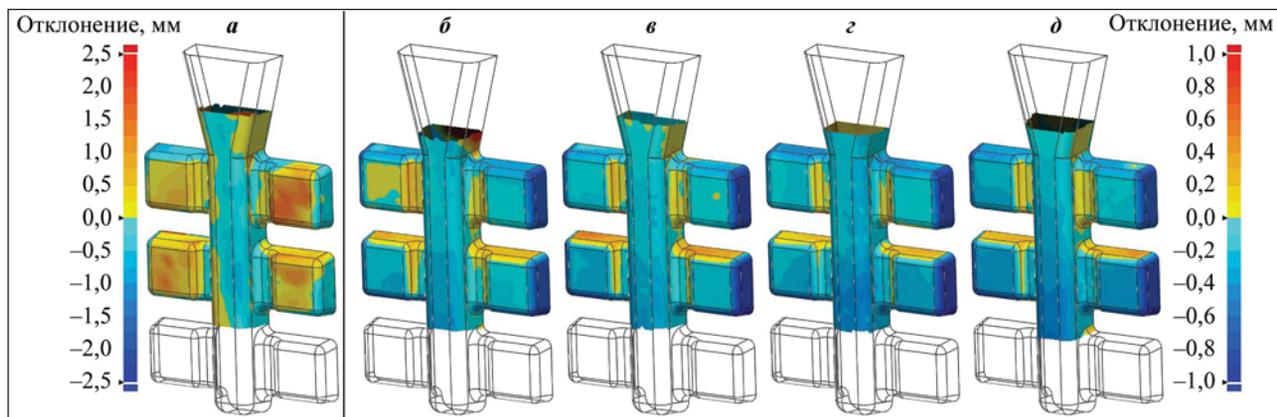


Рис. 10. Отклонения размеров отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модельных масс #2 (а–в) и #5 (г, д) с защитными покрытиями на основе ремонтного воска #В (а), лака #Л (б, г) и лака с канифолью #Л + К (в, д)

#2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;

#5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 10. Dimensional deviations of as-cast samples produced in ceramic molds using pattern compounds #2 (а–в) and #5 (г, д) with coatings based on repair wax #W (а), varnish #V (б, г), and varnish with rosin #V + R (в, д)

#2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;

#5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

нений размеров в положительную сторону доходит до 2,5 мм (рис. 10, а). Эти отклонения обусловлены наличием наплывов, образовавшихся вследствие изменения геометрии формы при формировании первых слоев керамики.

В случае покрытий на основе лака (#Л) и лака с канифолью (#Л + К) (рис. 10, б–е) наблюдаются отклонения как в положительную, так и в отрицательную сторону, не превышающие 1 мм. По всей видимости, эти отклонения связаны именно с линейной усадкой образцов. К сожалению, определить влияние наличия покрытия на размерную точность не представляется возможным, так как получение формы с использованием карбамидного модельного состава и суспензии на водном связующем без покрытия неосуществимо. Но с учетом малой толщины защитного слоя (менее 100 мкм) покрытие не может повлиять на размерную точность отливок.

Результаты лазерного сканирования отлитых образцов были использованы для определения линейной усадки. На рис. 11 представлены результаты определения линейной усадки литых образцов, полученных в керамических формах с применением модельных масс с добавками сульфата магния и поливинилового спирта (#2), а также нитрата калия с диметилглиоксимом (#5), покрытых защитными составами на основе ремонтного воска, лака и лака с канифолью. При использовании покрытия на основе ремонтного воска (#В) линейная усадка составила всего 1,5 %, а с покры-

тиями на основе лака (#Л и #Л + К) — в диапазоне 2,0–2,3 %. В случае применения покрытия #В малая величина усадки связана с отслоением и наплывами при нанесении первых слоев формы. В работе [21] было показано, что линейная усадка модельных составов #2 и #5 составляет 0,55 и 0,3 % соответственно. Несмотря на это, сложно увидеть значимое различие в суммарной усадке отлитых образцов в зависимости от применяемого модельного состава. В целом же можно сказать, что суммарная усадка керамической формы и самого сплава в среднем имеет величину ~1,7 %, что практически не отличается от значения, характерного для керамических форм, получаемых с применением гидролизованного раствора этилсиликата, а также водных связующих, но при использовании восковых моделей.

В производственных условиях ПАО «ОДК-Кузнецов» (г. Самара) были изготовлены крупногабаритные отливки «Корпус наружный» и «Корпус внутренний» из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ. Для изготовления отливок использовали водорастворимые модели из модельного состава на основе карбамида с защитным гидрофобным покрытием на основе лака с канифолью. Максимальный габаритный размер полученных отливок составил 1136 мм. Применение защитного покрытия #Л + К позволило получить оболочковые формы с использованием огнеупорной суспензии, приготовленной на основе готового водного

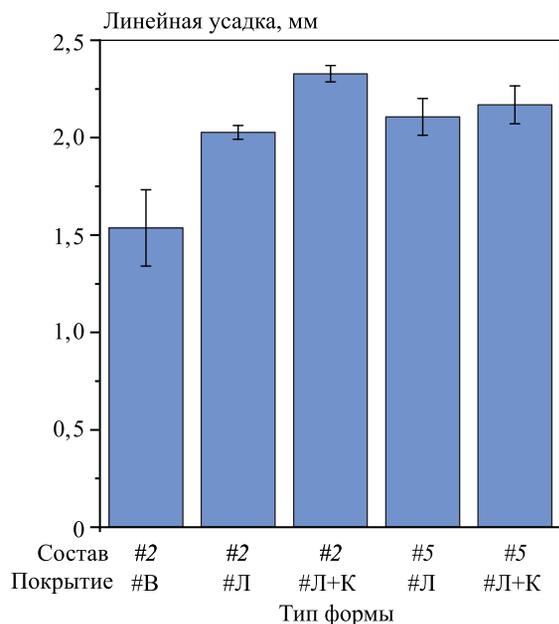


Рис. 11. Линейная усадка отлитых образцов, полученных в керамических формах с использованием модельных масс #2 и #5 с защитными покрытиями на основе ремонтного воска (#В), лака (#Л) и лака с канифолью (#Л + К)

#2 – 96 % карбамида + 2 % сульфата магния + 2 % поливинилового спирта;

#5 – 88 % карбамида + 10 % нитрата калия + 2 % диметилглиоксима

Fig. 11. Linear shrinkage of as-cast samples produced in ceramic molds using pattern compounds #2 and #5 with protective coatings based on repair wax (#W), varnish (#V), and varnish with rosin (#V + R)

#2 – 96 % urea + 2 % magnesium sulfate + 2 % polyvinyl alcohol;
#5 – 88 % urea + 10 % potassium nitrate + 2 % dimethylglyoxime

связующего, не уступающие полученным с применением традиционной технологии, основанной на использовании гидролизованного раствора этилсиликата в качестве связующего. Отливки соответствовали техническим требованиям по геометрии и механическим свойствам.

Выводы

1. Краевой угол смачивания водного связующего на поверхности исследуемых модельных составов увеличился с 3–15° до 20–30° в случае применения защитных покрытий на основе ремонтного воска, лака, а также лака с канифолью. При этом значимого влияния типа покрытия на краевой угол смачивания не обнаружено. Во всех случаях (с покрытием и без) наибольшее значение θ получено при использовании модельной массы с добавкой диметилглиоксима.

2. Минимальная площадь растекания 90–130 мм², соответствующая минимальному взаимодействию связующего с модельным составом, была получена при использовании покрытий на основе лака, а также лака с канифолью. В случае покрытия на основе ремонтного воска площадь растекания составила 170–180 мм². Изменение состава модельной массы за счет различных добавок, вероятнее всего, не оказывает существенного влияния на площадь растекания водного связующего по поверхности образцов модельных масс.

3. Использование защитных покрытий на основе ремонтного воска при получении керамических форм на водном связующем привело к образованию наплывов и трещин, что не позволило получить форму с моделью, где в составе модельной массы была добавка диметилглиоксима (состав #5). Форму с использованием модели из модельного состава #2 (с добавками сульфата магния и поливинилового спирта) получить удалось, но на ней наблюдались частичное разрушение формообразующей поверхности и наплывы. Формы, где в качестве покрытия использовались лак и лак с канифолью, не имели видимых дефектов и проблем при их изготовлении.

4. Полученные в изготовленных формах отливки из никелевого жаропрочного сплава, где в качестве защитных покрытий на моделях использовались лак и лак с канифолью, не имели видимых дефектов и обладали шероховатостью $Rz = 25 \pm 35$ мкм. Отливка, полученная в форме, где в качестве защитного покрытия применялся состав на основе ремонтного воска, обладала механическим пригаром, в котором были обнаружены частицы керамической формы. Также она имела значительные отклонения по размерам (из-за образования наплывов, связанных с разрушением формообразующего слоя).

5. Линейная усадка отливок, полученных с использованием форм, где на модель наносились покрытия на основе лака и лака с канифолью, оказалась выше, чем в случае нанесения покрытия на основе ремонтного воска. Это также связано с образованием пузырей и наплывов на поверхности модели в момент формирования слоев формы.

Список литературы/References

1. Kanyo J.E., Schafföner S., Uwanyuze R.S., Leary K.S. An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(15):4955–4973.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.013>

2. Selvaraj S.K., Sundaramali G., Dev S.J., Swathish R.S., Karthikeyan R., Vishaal K.E.V., Paramasivam V. Recent advancements in the field of Ni-based superalloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021;Dec.2021:9723450. <https://doi.org/10.1155/2021/9723450>
3. Kumar S., Karunakar D.B. Development of wax blend pattern and optimization of injection process parameters by grey-fuzzy logic in investment casting process. *International Journal of Metalcasting*. 2022;16: 962–972. <https://doi.org/10.1007/s40962-021-00655-y>
4. Pradyumna R., Sridhar S., Satyanarayana A., Chauhan A.S., Baig M.A.H. Wax patterns for integrally cast rotors/stators of aeroengine gas turbines. *Materials Today: Proceedings*. 2015;2(4–5):1714–1722. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.005>
5. Прокопчук Н.Р., Горшарик Н.Д., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Рожкова Е.И., Латышевич И.А., Бакочич Н.А. Модельные составы для точного литья. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. 2015;4:122–128. Prokopchuk N.R., Gorshcharik N.D., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Rozhkova E.I., Latyshevich I.A., Bakovich N.A. Pattern compounds for high precision casting. *Izvestiya Natsional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk*. 2015;4:122–128. (In Russ.)
6. Дубровский В.А. Модельная композиция для выплавляемых моделей: Патент 2123902 (РФ). 1997.
7. Усков Д.И. Стержневой состав для получения прецизионных отливок. В сб: *Молодежь и наука: Материалы X Юбилейной Всеросс. науч.-техн. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края (15–25 апреля 2014 г.)*. Красноярск: СФУ, 2014. С. 1–4.
8. Громаков А.И., Михнев М.М., Усков Д.И. Смесь для изготовления водорастворимых стержней. В сб: *Материалы Международной научной конференции «Решетневские чтения» (9–12 ноября 2016 г.)*. Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, 2016. Т. 2. С. 332–333.
9. Fujitta T. Pattern material for making foundry patterns for use in investments casting process: Patent 4939187 (USA). 1990.
10. Стадничук В.И. Способ изготовления керамических форм по растворяемым моделям: Патент 2499651 (РФ). 2012.
11. Лакеев А.С., Щегловитов Л.А., Кузьмин Ю.Д. Прогрессивные способы изготовления точных отливок. Киев: Техника, 1984. 160 с.
12. Сумин Е.И., Андрианов Л.П. Композиция для изготовления водорастворимых моделей: Авт. св-во 602288 (СССР). 1976.
13. Seyedraoufi Z.S., Mirdamadi Sh. Synthesis, microstructure and mechanical properties of porous Mg–Zn scaffolds. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2013;21:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.01.023>
14. Wen C.E., Yamada Y., Shimojima K., Chino Y., Hosokawa H., Mabuchi M. Compressibility of porous magnesium foam: dependency on porosity and pore. *Materials Letters*. 2004;58(3–4):357–360. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00500-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00500-7)
15. Hao G.L., Han F.S., Li W.D. Processing and mechanical properties of magnesium foams. *Journal of Porous Materials*. 2009;16:251–256. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9194-y>
16. Marutani Y., Kamitani T. Manufacturing sacrificial patterns for casting by salt powder lamination. *Rapid Prototyping Journal*. 2004;10(5):281–287. <https://doi.org/10.1108/13552540410562313>
17. Rutto H.K. Urea-based moulding compounds for investment casting: Thesis for the degree Philosophiae Doctor in Chemical Engineering. Pretoria: University of Pretoria, 2006.
18. Литье по выплавляемым моделями. Под ред. Я.И. Шкленника, В.А. Озерова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1971. 436 с.
19. Чуркин Б.С., Чуркин А.Б., Категоренко Ю.И. Специальные способы литья: Учеб.-метод. пос. Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2012. 189 с.
20. Rutto H., Focke W. Thermomechanical properties of urea-based pattern molding compounds for investment casting. *International Polymer Processing*. 2010;25(1): 15–22. <https://doi.org/10.3139/217.2256>
21. Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Никитина А.А., Колтыгин А.В. Влияние различных добавок на свойства солевых водорастворимых модельных масс на основе карбамида. *Цветные металлы*. 2024;8: 82–90. <https://doi.org/10.17580/tsm.2024.08.12> Bazhenov V.E., Kovyshkina E.P., Nikitina A.A., Koltygin A.V. Influence of various additives on the properties of salt water-soluble carbamide-based pattern compounds. *Tsvetnye metally*. 2024;8:82–90. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2024.08.12>
22. Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Колтыгин А.В., Белов В.Д., Дмитриев Д.Н. Разработка разделительного состава для растворяемых солевых моделей при литье по выплавляемым моделям. *Литейное производство*. 2023;(6):30–37. Bazhenov V.E., Kovyshkina E.P., Koltygin A.V., Be-

- lov V.D., Dmitriev D.N. Development of isolating composition for soluble salt models for investment casting. *Liteinoe proizvodstvo*. 2023;(6):30–37. (In Russ.).
23. Стадничук В.И., Бессмертный В.С. Формирование защитных гидрофобных пленок на рабочей поверхности литейных керамических форм. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2011;(4–5):8–10. Stadnichuk V.I., Bessmertnyi V.S. Formation of protective hydrophobic films on the working surface of foundry ceramic molds. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2011;(4–5):8–10. (In Russ.).
24. Караник Ю.А. Способ изготовления отливок из черных и цветных металлов: Патент 2048955 (РФ). 1995.
25. Васин Ю.П., Евсеева Т.М., Лонзингер В.А., Аверьянов Е.Ф., Сызганов А.Н., Розовский Л.Д., Хохлова Е.В. Способ изготовления форм при литье по выплавляемым моделям: Авт. св-во 1310098 (РФ). 1985.
26. Колтыгин А.В., Белов В.Д., Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Фадеев А.В. Раствор для улучшения смачивания поверхности восковых моделей для литья по выплавляемым моделям: Заявка на патент 2023110773 (РФ). 2023.
27. Баженов В.Е., Ковышкина Е.П., Санников А.В., Колтыгин А.В., Тен Д.В., Рижский А.А., Белов В.Д., Лазарев Е.А. Анализ свойств суспензии и керамики для литья по выплавляемым моделям, полученных на отечественных связующих на водной основе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(2):15–28. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-15-28> Bazhenov V.E., Kovyshkina E.P., Sannikov A.V., Koltugin A.V., Ten D.V., Rizhsky A.A., Belov V.D., Lazarev E.A. Analysis of the slurry and ceramic properties for investment casting obtained with domestic colloidal silica binders. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(2):15–28. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-2-15-28>

Информация об авторах

Вячеслав Евгеньевич Баженов – к.т.н., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Елена Павловна Ковышкина – аспирант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0001-8603-1630>
E-mail: Kovyshkina@ic-ltm.ru

Анна Андреевна Никитина – учебный мастер кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0002-5399-0330>
E-mail: nikitina.misis@gmail.com

Юрий Всеволодович Целовальник – к.т.н., ст. преподаватель кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0001-9102-016X>
E-mail: tselovalnikyuri@gmail.com

Анастасия Андреевна Белова – аспирант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0009-0008-4199-8942>
E-mail: belova@ic-ltm.ru

Андрей Вадимович Колтыгин – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>
E-mail: misistlp@mail.ru

Information about the authors

Viacheslav E. Bazhenov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).
<https://orcid.org/0000-0003-3214-1935>
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Elena P. Kovyshkina – Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0001-8603-1630>
E-mail: Kovyshkina@ic-ltm.ru

Anna A. Nikitina – Laboratory Assistant, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0002-5399-0330>
E-mail: nikitina.misis@gmail.com

Yuri V. Tselovalnik – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0001-9102-016X>
E-mail: tselovalnikyuri@gmail.com

Anastasia A. Belova – Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0009-0008-4199-8942>
E-mail: belova@ic-ltm.ru

Andrey V. Koltugin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0002-8376-0480>
E-mail: misistlp@mail.ru

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

Борис Евгеньевич Хвацков – вед. специалист отдела инновационного развития службы генерального конструктора, ПАО «ОДК-Кузнецов».
E-mail: be.hvatskov@uec-kuznetsov.ru

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

Boris E. Hvatskov – Senior Expert of the Innovations Development Department of the General Constructor's Division, PJSC "UEC-Kuznetsov".
E-mail: be.hvatskov@uec-kuznetsov.ru

Вклад авторов

В.Е. Баженов – формирование основной концепции, обработка результатов исследований, написание текста статьи.

Е.П. Ковышкина – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.А. Никитина – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

Ю.В. Целовальник – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.А. Белова – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.В. Колтыгин – научное руководство, редактирование текста статьи.

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

Б.Е. Хвацков – формулировка цели и задачи исследований, обеспечение ресурсами.

Contribution of the authors

V.E. Bazhenov – development of the main concept, analysis of research results, and manuscript writing.

E.P. Kovyshkina – conducting experiments and analysis of research results.

A.A. Nikitina – conducting experiments and analysis of research results.

Yu.V. Tselovalnik – conducting experiments and analysis of research results.

A.A. Belova – conducting experiments and analysis of research results.

A.V. Koltugin – scientific supervision and manuscript editing.

V.D. Belov – general supervision and manuscript editing.

B.E. Hvatskov – defining the research objectives and tasks, and resource provision.

Статья поступила в редакцию 05.06.2024, доработана 10.08.2024, подписана в печать 13.08.2024

The article was submitted 05.06.2024, revised 10.08.2024, accepted for publication 13.08.2024

УДК 669.715 : 539.89 : 539.4

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-58-66>

Научная статья

Research article



Влияние ротационнойковки на структуру и механические свойства двух эвтектических сплавов систем Al–La и Al–Ca–La

В.А. Андреев¹, М.В. Горшенков², Е.А. Наумова², С.О. Рогачев^{1,2}

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

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Станислав Олегович Рогачев (csaap@mail.ru)

Аннотация: Разработанные в последние годы алюминиевые сплавы на основе эвтектики системы алюминий–кальций обладают превосходными литейными свойствами и, в отличие от силуминов, хорошо деформируются. Создание многокомпонентных сплавов, в которых кальций частично замещен лантаном, церием, никелем и другими эвтектикообразующими элементами, позволяет улучшать свойства сплавов за счет формирования более дисперсной эвтектики, а также повышать их теплостойкость. Все перечисленные сплавы можно упрочнять деформационными методами, при этом особенно эффективны методы больших пластических деформаций. Среди них ротационнаяковка представляет наибольший интерес ввиду возможности получения длинномерных заготовок. Лантан в определенной концентрации эффективно повышает пластичность, поэтому сплав системы Al–La является наиболее подходящим для деформационной обработки. Было изучено влияние ротационнойковки на микроструктуру и механические свойства двух эвтектических сплавов: Al–10La и Al–6Ca–3La (мас. %). Ротационнуюковку заготовок в исходно литом состоянии с начального диаметра 20 мм на конечный номинальный диаметр 5 мм осуществляли в изотермических условиях: для сплава Al–10La – при комнатной температуре, а для сплава Al–6Ca–3La – при $t = 200$ °С. Установлено, что в результате ротационнойковки структура обоих сплавов становится вытянутой, внутри дендритов формируются зерна микронного размера, а частицы эвтектики измельчаются. При этом в сплаве Al–10La наблюдается низкая плотность дислокаций, в то время как в сплаве Al–6Ca–3La – повышенная. Сплав Al–10La склонен к небольшому разупрочнению в условиях ротационнойковки, в отличие от сплава Al–6Ca–3La, который проявляет заметную тенденцию к деформационному упрочнению (прочность увеличивается в 2 раза); при этом оба сплава в состоянии послековки сохраняют высокую пластичность (относительное удлинение). Уровень прочности обоих сплавов сохраняется после отжига при $t = 300$ °С. Предел прочности сплава Al–6Ca–3La при температуре испытания 300 °С выше в сравнении со сплавом Al–10La – соответственно 53 и 44 МПа.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, ротационнаяковка, микроструктура, механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00320-24-00.

Благодарим М.А. Барыкина за помощь в получении слитков и А.В. Дорошенко за помощь в проведении исследований.

Для цитирования: Андреев В.А., Горшенков М.В., Наумова Е.А., Рогачев С.О. Влияние ротационнойковки на структуру и механические свойства двух эвтектических сплавов систем Al–La и Al–Ca–La. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):58–66. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-58-66>

Effect of rotary forging on the structure and mechanical properties of two eutectic alloys of the Al–La and Al–Ca–La systems

V.A. Andreev¹, M.V. Gorshenkov², E.A. Naumova², S.O. Rogachev^{1,2}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
49 Leninskiy Prosp., Moscow 119334, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Stanislav O. Rogachev (csaap@mail.ru)

Abstract: Recently developed aluminum alloys based on the eutectic composition of the Al–Ca system exhibit excellent casting properties and, unlike silumins, show good deformability. The development of multi-component alloys, where calcium is partially replaced by lanthanum, cerium, nickel, and other eutectic-forming elements, improves their properties by producing a finer eutectic structure and enhancing their heat resistance. These alloys can all be strengthened through deformation, with severe plastic deformations being especially effective. Among these methods, rotary forging is of particular interest due to its ability to produce long billets. Lanthanum, at a specific concentration, significantly improves the alloy’s plasticity, making the Al–La system particularly well-suited for deformation processing. This study investigates the effect of rotary forging on the microstructure and mechanical properties of two eutectic alloys, Al–10La and Al–6Ca–3La (wt. %). Billets in the as-cast state were rotary forged from an initial diameter of 20 mm to a final nominal diameter of 5 mm under isothermal conditions: at room temperature for the Al–10La alloy and at 200 °C for the Al–6Ca–3La alloy. The results showed that rotary forging led to an elongated structure in both alloys, with micron-sized grains forming inside the dendrites and eutectic particles being refined. In the Al–10La alloy, the dislocation density was low, while in the Al–6Ca–3La alloy, the dislocation density was higher. The Al–10La alloy showed a slight tendency to soften during rotary forging, whereas the Al–6Ca–3La alloy exhibited a marked tendency to strengthen (its strength doubled). Both alloys retained high plasticity (elongation) after forging. After annealing at 300 °C, the strength of both alloys remained stable. The tensile strength of the Al–6Ca–3La alloy at 300 °C was higher than that of the Al–10La alloy, with values of 53 MPa and 44 MPa, respectively.

Keywords: aluminum alloy, rotary forging, microstructure, mechanical properties.

Acknowledgments: The work was carried out within the state assignment of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of Russian Academy of Sciences (project No. 075-00320-24-00).

We thank M.A. Barykin for assistance in obtaining ingots and A.V. Doroshenko for assistance in conducting the research.

For citation: Andreev V.A., Gorshenkov M.V., Naumova E.A., Rogachev S.O. Effect of rotary forging on the structure and mechanical properties of two eutectic alloys of the Al–La and Al–Ca–La systems. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):58–66. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-58-66>

Введение

Алюминиевые сплавы на основе эвтектики Al–Me (где Me — Ca, Ce, La, Ni, Fe) имеют композиционную структуру (алюминиевая основа и эвтектика), обладают превосходными литейными свойствами и хорошо деформируются [1–6]. Кроме того, сплавы Al–La, Al–Ce, Al–Ni, а в ряде случаев и Al–Fe, имеют повышенную теплостойкость [7; 8]. Несмотря на близкий уровень прочности, пластичность всех перечисленных сплавов заметно отличается, поскольку она напрямую зависит от состава эвтектики. Лантан в определенной концентрации эффективно повышает пластичность [9], поэтому сплав системы Al–La является наиболее подходящим для деформационной обработки. Относительное удлинение сплава около эвтектического состава Al–10La

(мас. %) составляет ~22% [9], а увеличение содержания лантана, напротив, снижает пластичность [10]. Недостатком лантана является его высокая цена. В то же время сплавы системы Al–Ca, среди вышеперечисленных, являются самыми экономичными. Поэтому представляет интерес использовать малые добавки лантана в составе сложных эвтектик, например, создавая сплавы на основе системы Al–Ca–La. Сложные эвтектики изучали в ряде работ [11–13].

Все перечисленные сплавы хорошо упрочняются как традиционными деформационными методами (прокаткой), так и методами больших пластических деформаций [6; 9; 11; 14–16]. Среди последних наибольший интерес представляет ротационная ковка, поскольку, обеспечивая высокие

степени деформации, позволяет получать длинномерные заготовки [17–19].

В связи с вышесказанным, работа нацелена на исследование влияние лантана в составе эвтектики на прочность и пластичность алюминиевого сплава Al–6%Ca–3%La в условиях ротационнойковки. В качестве материала для сравнения использовали эвтектический сплав Al–10%La.

Материалы и методики исследования

Исследовали два сплава около эвтектического состава: Al–6Ca–3La и Al–10La (мас. %). Отливки длиной 200 мм и диаметром 22 мм обрабатывали на токарном станке до диаметра 20 мм, после чего подвергали ротационнойковке. Ковку заготовок в исходно литом состоянии на конечный номинальный диаметр 5 мм осуществляли на ротационно-ковочной машине РКМ1 (B2129.01) за несколько проходов; обжатие за проход составляло от 5 до 22 % (в среднем 13 %). Заготовки из сплава Al–6Ca–3La перед каждым последующим проходом нагревали в трубчатой электропечи до температуры 200 °С, выдерживая 10–15 мин; заготовки из сплава Al–10La ковали без нагрева. На больших диаметрах (свыше 10 мм) подача заготовки осуществлялась вручную, на дальнейших проходах использовалась автоматическая валковая подача, обеспечивающая прямолинейность заготовки и более равномерное распределение деформации по ее длине. Конечный диаметр заготовок из сплавов Al–6Ca–3La и Al–10La составил, соответственно, 5,5 и 5,4 мм, что соответствует эквивалентной деформации $e = 2,6$.

Для характеристики образцов применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ)

(микроскопы JEM-1400 и JEM-2100 от JEOL, Япония), измерение микротвердости по Виккерсу («Micromet 5101», Buehler, США) и испытание на растяжение. Для растяжения использовали два типа образцов: круглого сечения с размером калибровочной части $\varnothing 4 \times 10$ мм и плоского сечения с размером калибровочной части $5 \times 1,5 \times 1$ мм. Испытания при комнатной температуре проводили на круглых и плоских образцах с помощью машин «Instron 5569» и «Instron 5966» (Instron Corp., США) соответственно, а при $t = 300$ °С — только на круглых образцах посредством машины «Instron 3382». Скорость деформации растяжением составляла $0,002$ с⁻¹.

Результаты исследования

Сплав Al–10La в литом состоянии имел преимущественно эвтектическую структуру [(Al) + Al₁₁La₃] с небольшой долей дендритов алюминия (рис. 1, а). В результате ротационнойковки структурные элементы сплава вытягиваются вдоль оси заготовки, кроме того, внутри дендритов формируются новые ультрамелкие зерна размером менее 1 мкм (указаны стрелками на рис. 2, а), а частицы эвтектики дробятся сколом на фрагменты длиной около 100–200 нм, о чем свидетельствует ровная граница раздела между двумя измельченными частицами (рис. 2, б). Очевидно, в некоторых областях структуры происходит перемешивание дендритов и эвтектики как результат массопереноса. На изображениях, полученных ПЭМ, видно, что плотность дислокаций в сплаве невысокая.

Отличие структуры сплава Al–6Ca–3La в литом состоянии от сплава Al–10La заключается в более коротких и широких частицах эвтектики

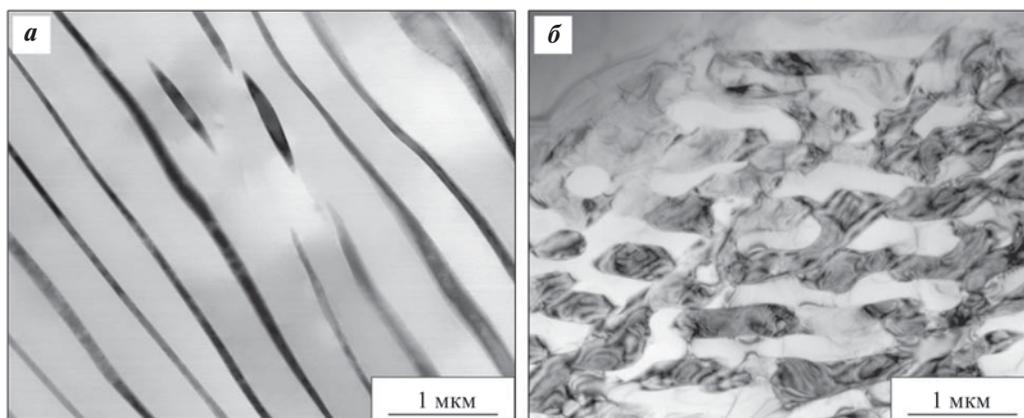


Рис. 1. Микроструктура сплавов Al–10La (а) и Al–6Ca–3La (б) в литом состоянии (светлопольные изображения ПЭМ)

Fig. 1. Microstructure of the as-cast Al–10La (а) and Al – 6Ca – 3La (б) alloys (bright-field TEM images)

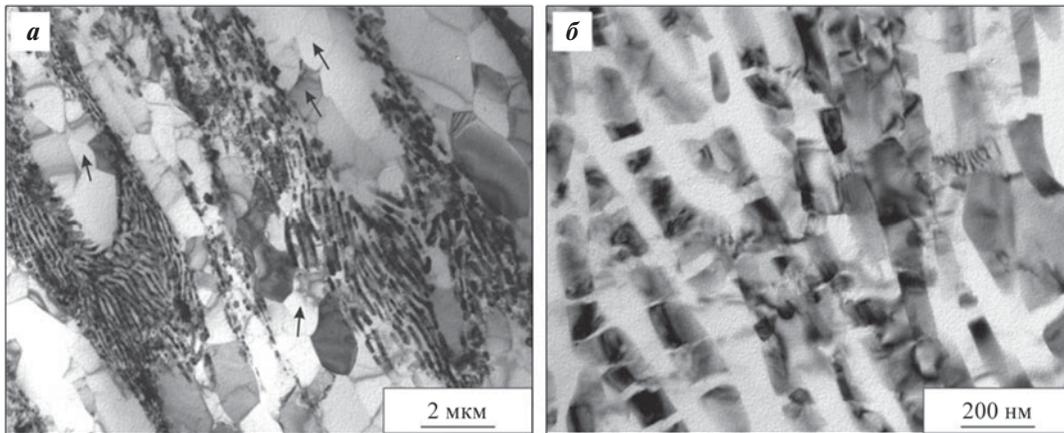


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–10La после ротационнойковки (светлопольные изображения ПЭМ)

Fig. 2. Microstructure of the Al–10La alloy after rotary forging (bright-fields TEM images)

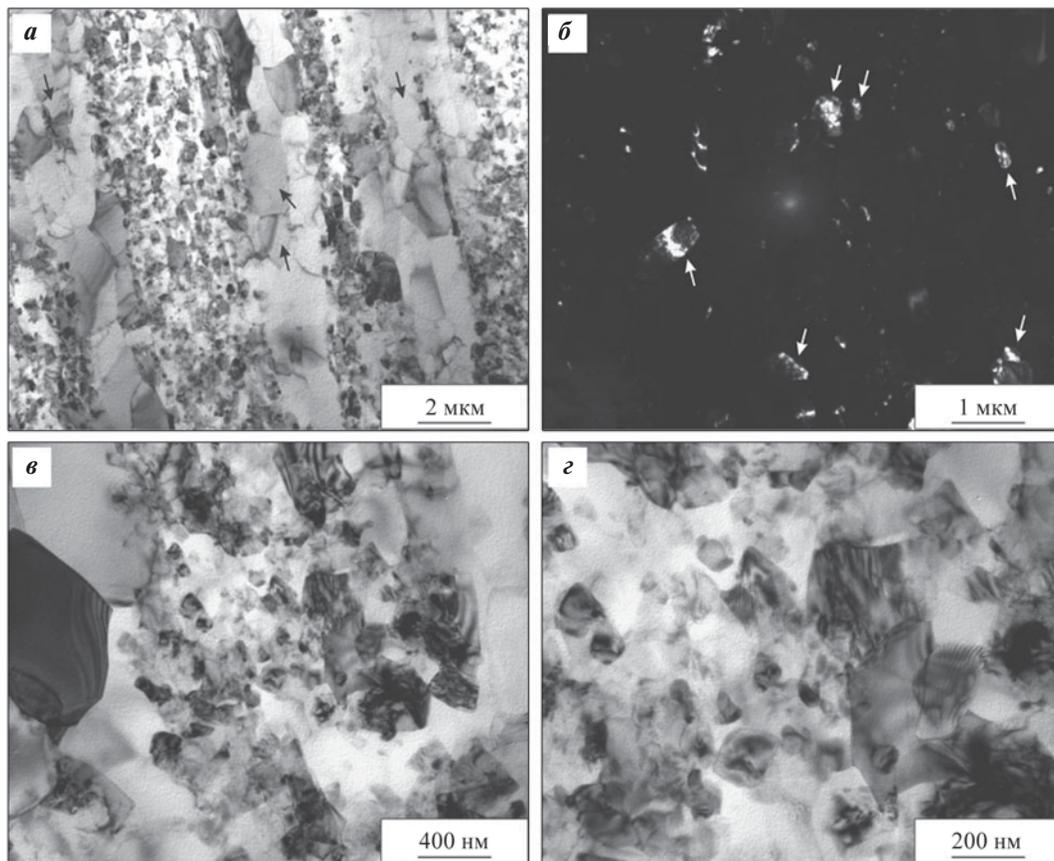


Рис. 3. Микроструктура сплава Al–6Ca–3La после ротационнойковки

a, в, г – светлопольные изображения ПЭМ; *б* – темнопольное изображение ПЭМ в рефлексах (Al)

Fig. 3. Microstructure of the Al–6Ca–3La alloy after rotary forging

a, в, г – bright-field TEM images; *б* – dark-field TEM image in (Al) reflections

(рис. 1, б). Согласно [20], в системе Al–Ca–La образуется тройная эвтектика [(Al) + Al₄(Ca,La) + Al₁₁(La,Ca)₃]. В результате ротационнойковки сплава Al–6Ca–3La, аналогично сплаву Al–10La,

происходит перемешивание дендритов и эвтектики, структурные элементы вытягиваются, внутри дендритов формируются новые ультрамелькие зерна (указаны стрелками на рис. 3, а, б). При этом

частицы эвтектики измельчаются сильнее (до 50–100 нм), заметно участие диффузионных процессов, что подтверждает округлая форма измельченных частиц (рис. 3, в, г). В структуре бывшей эвтектики наблюдается повышенная плотность дислокаций, о чем свидетельствует характерный контраст на изображении.

Механические свойства алюминиевых сплавов в литом и ковном состояниях, полученные при комнатной температуре испытания, приведены в табл. 1. Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и предел прочности (σ_B) сплава Al–10La в литом состоянии составили 113 и 173 МПа соответственно, а полное относительное удлинение $\delta \sim 22\%$. Для спла-

ва Al–6Ca–3La в литом состоянии $\sigma_{0,2} = 109$, $\sigma_B = 194$ МПа, $\delta = 20\%$.

Типичные кривые растяжения, построенные при испытании круглых образцов кованных сплавов, показаны на рис. 4. Основное отличие при испытаниях плоских и круглых образцов сплава Al–10La заключается в большем (в 2 раза) относительном удлинении последних (табл. 1). В отличие от сплава Al–10La, разница в механических свойствах сплава Al–6Ca–3La при испытаниях круглых и плоских образцов невелика (табл. 1).

В результате ротационнойковки сплава Al–10La его условный предел текучести остается неизменным или повышается не более чем на 10%, а

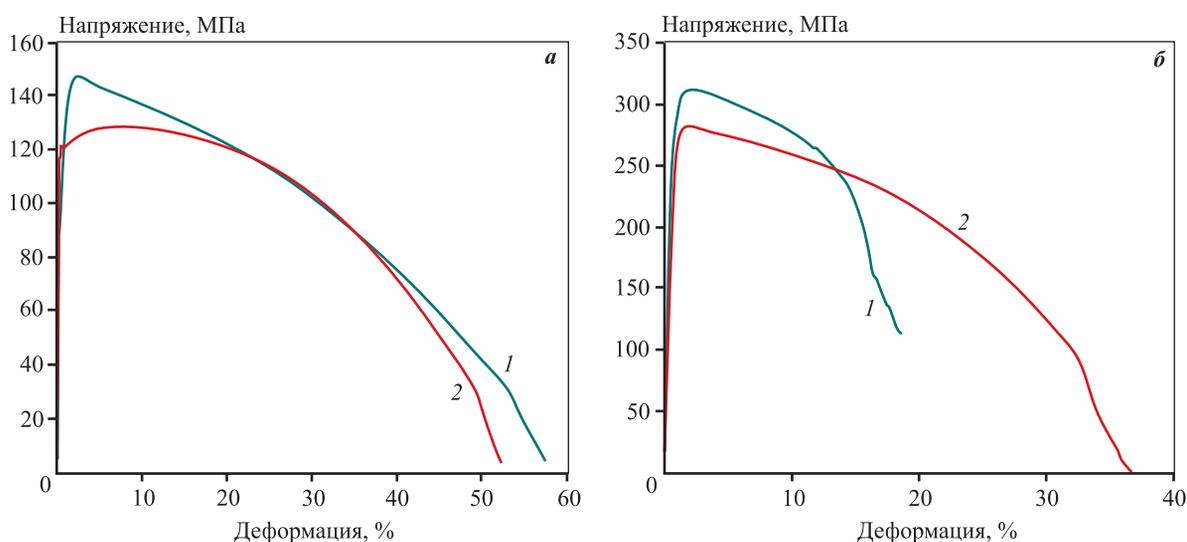


Рис. 4. Кривые растяжения при комнатной температуре образцов сплавов Al–10La (а) и Al–6Ca–3La (б) после ротационнойковки (1) и последующего отжига при $t = 300\text{ °C}$ (2)

Fig. 4. Tensile curves at room temperature for specimens of Al–10La (a) and Al–6Ca–3La (b) alloys after rotary forging (1) and after subsequent annealing at $t = 300\text{ °C}$ (2)

Таблица 1. Механические свойства алюминиевых сплавов в различных состояниях при комнатной температуре

Table 1. Mechanical properties of aluminum alloys in various conditions at room temperature

Сплав	Состояние материала	Тип образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\delta_{\text{равн}}$, %
Al–10La	Литой	Плоский	113 ± 2	173 ± 3	22 ± 1	8 ± 1
	РК*	Плоский	126 ± 3	142 ± 1	27 ± 2	$1,5 \pm 0,5$
		Круглый	101 ± 2	147 ± 3	58 ± 2	$2,5 \pm 0,5$
	РК и отжиг при 300 °C	Круглый	123 ± 2	131 ± 2	52 ± 2	8 ± 1
Al–6Ca–3La	Литой	Плоский	109 ± 2	194 ± 3	$19,5 \pm 1,3$	$8,5 \pm 0,5$
	РК	Плоский	252 ± 4	303 ± 3	$23,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,3$
		Круглый	285 ± 3	312 ± 6	$21,6 \pm 1,5$	$3,0 \pm 0,5$
	РК и отжиг при 300 °C	Круглый	250 ± 6	283 ± 6	37 ± 2	$2,0 \pm 0,5$

* РК – ротационнаяковка.

предел прочности, напротив, снижается на 18 %, при этом немного увеличивается относительное удлинение (табл. 1). Одновременно меняется вид кривой растяжения, а именно резко уменьшается область равномерной пластической деформации (до образования шейки, с 8 до 1,5 %); таким образом, практически все удлинение образца происходит в области локализованной деформации (рис. 4, а).

В результате ротационной ковки сплава Al–6Ca–3La его условный предел текучести и предел прочности возрастают в 2,3 и 1,6 раз соответственно, в то время как полное относительное удлинение увеличивается незначительно — с 19 до 23 % (табл. 1). При этом равномерное удлинение у ковального образца также уменьшается (с 8,5 до 2,5 %, см. рис. 4, б).

Результаты растяжения хорошо коррелируют с измеренными значениями микротвердости (рис. 5). Среднее значение микротвердости в сплавах Al–10La и Al–6Ca–3La литого состояния составило 52 ± 2 и 58 ± 1 HV соответственно, а после ротационнойковки — 42 ± 1 HV (разупрочнение) и 82 ± 2 HV (упрочнение). Микротвердость распределена равномерно в поперечном сечении заготовок обоих сплавов.

Отжиг образцов обоих сплавов при температуре 300 °C (1 ч) снижает прочность не более чем на 10 % (см. табл. 1 и рис. 4). При этом в сплаве Al–10La полное относительное удлинение существенно не изменяется, но значительно увеличивается равномерная деформация (до 8 %). Напротив, в сплаве Al–6Ca–3La полное относительное удлинение повышается до 37 %, а равномерная деформация не

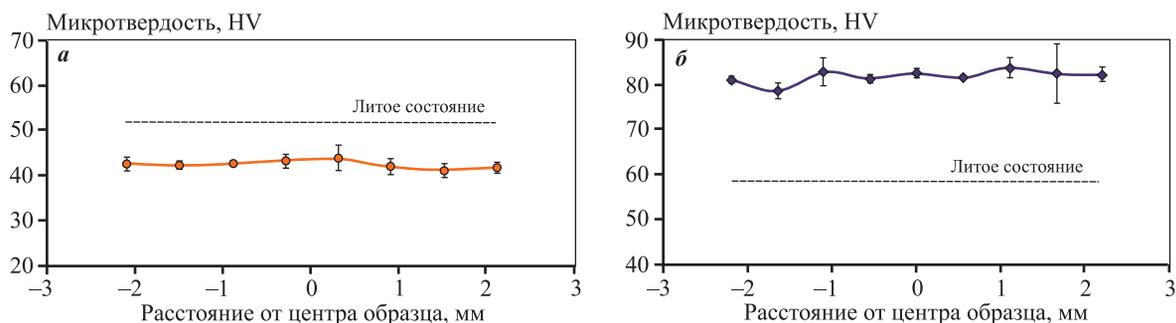


Рис. 5. Распределение микротвердости в поперечном сечении образцов сплавов Al–10La (а) и Al–6Ca–3La (б) до и после ротационнойковки

Fig. 5. Microhardness distribution across the cross-section of specimens of Al–10La (a) and Al–6Ca–3La (b) alloys before and after rotary forging

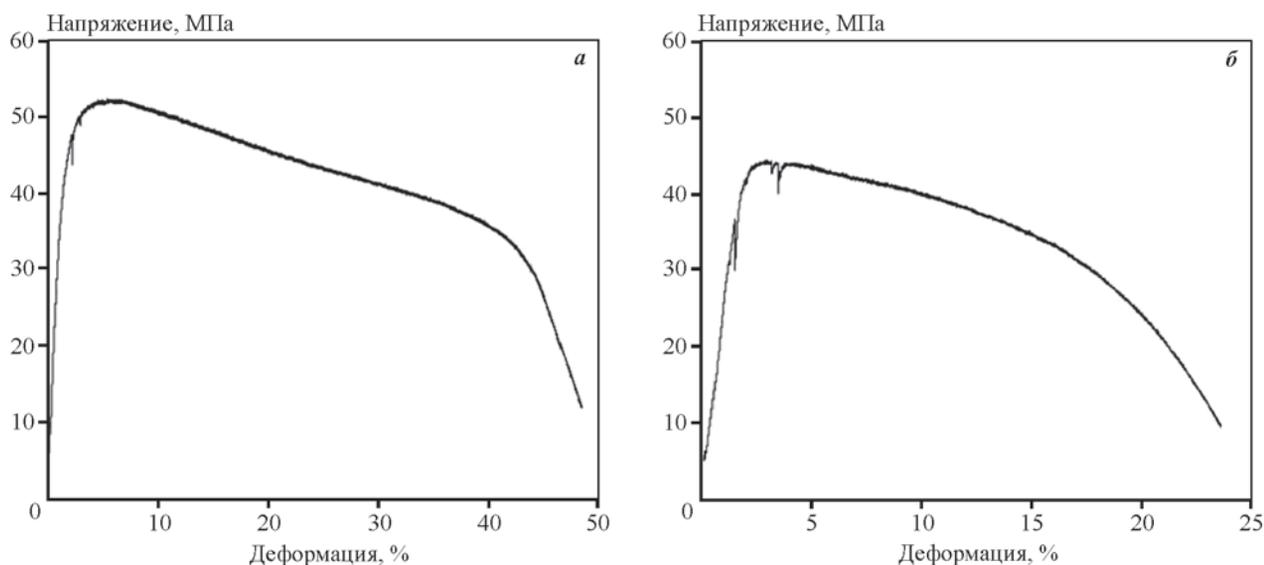


Рис. 6. Кривые растяжения при температуре испытания 300 °C ковальных сплавов Al–6Ca–3La (а) и Al–10La (б)

Fig. 6. Tensile curves at a test temperature of 300 °C for forged Al–6Ca–3La (a) and Al–10La (b) alloys

Таблица 2. Механические свойства кованых алюминиевых сплавов при температуре испытания 300 °С

Table 2. Mechanical properties of forged aluminum alloys at a test temperature of 300 °С

Сплав	Тип образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Al–10La	Круглый	34 ± 1	44 ± 1	22,9 ± 0,5
Al–6Ca–3La	Круглый	36 ± 1	53 ± 1	47,7 ± 0,5

изменяется. Сохранение комплекса высоких механических свойств обоих сплавов после отжига при $t = 300$ °С свидетельствует об их высокой термической устойчивости.

В табл. 2 приведены механические свойства алюминиевых сплавов в кованом состоянии, полученные при температуре испытания 300 °С, а на рис. 6 — кривые растяжения. Повышение температуры испытания с комнатной до 300 °С приводит к резкому разупрочнению обоих сплавов. У сплава Al–10La условный предел текучести и предел прочности уменьшаются до 34 и 44 МПа соответственно, т.е. в 3 раза, при этом относительное удлинение снижается в 2,5 раза. У сплава Al–6Ca–3La условный предел текучести и предел прочности уменьшаются до 36 и 53 МПа соответственно, т.е. в 8 и 6 раз, при этом относительное удлинение, напротив, возрастает в 2 раза. Такой уровень прочности близок к сплавам Д18 или АМц и немного уступает сплаву АМг2. Несмотря на более интенсивное разупрочнение, прочность сплава Al–6Ca–3La при температуре испытания 300 °С оказывается немного больше по сравнению со сплавом Al–10La.

Обсуждение полученных результатов

Согласно полученным результатам измерения микротвердости и испытаний на растяжение, сплав Al–10La склонен к небольшому разупрочнению в условиях ротационнойковки, в отличие от сплава Al–6Ca–3La, который проявляет заметную тенденцию к деформационному упрочнению. Кроме этого, у обоих сплавов после деформационной обработки уменьшилась величина равномерной деформации (до образования шейки), хотя полное относительное удлинение до разрыва, напротив, увеличилось. Низкая прочность сплава Al–10La после ротационнойковки, сопоставимая с прочностью литого состояния, подтверждается

низкой плотностью дислокаций в его микроструктуре (см. рис. 2, а), которая может быть следствием возврата (рис. 2, а). С другой стороны, низкая плотность дислокаций в структуре сплава способствует его высокой пластичности. Ранее было показано, что эвтектические частицы $Al_{11}La_3$ за счет их определенного кристаллографического соотношения с алюминиевой матрицей легко перерезаются дислокациями [9], что также положительно влияет на пластичность. Интересно отметить, что, несмотря на низкую плотность дислокаций в структуре, равномерная деформация у сплава Al–10La составляет всего около 2 %, а удлинение образца происходит в основном в области локализованной деформации, т.е. после начала формирования шейки.

Напротив, в сплаве Al–6Ca–3La накапливается высокая плотность дислокаций и измельчается эвтектика, как результат ротационнойковки, что обуславливает существенное повышение его прочности. Несмотря на высокую прочность, сплав также сохраняет высокую пластичность (удлинение образца происходит в основном в области локализованной деформации, т.е. после начала формирования шейки, аналогично сплаву Al–10La). Это может быть связано как с наличием ультрамелких зерен алюминия (образующих прослойки между бывшей эвтектикой и свободных от дефектов, см. рис. 3, а), обеспечивающих релаксацию напряжений, так и с положительным влиянием лантана, входящего в состав сложной эвтектики, на процессы скольжения дислокаций.

Заключение

Была проведена ротационнаяковка заготовок алюминиевых сплавов эвтектического состава Al–10La и Al–6Ca–3La в исходно литом состоянии с начального номинального диаметра 20 мм на конечный номинальный диаметр 5 мм. Установлено, что в результатековки структура обоих сплавов приобретает направленность вдоль оси заготовки, внутри дендритов формируются новые ультрамелкие зерна (менее 1 мкм), а частицы эвтектики измельчаются (до 100–200 нм в сплаве Al–10La и до 50–100 нм в сплаве Al–6Ca–3La). При этом в сплаве Al–10La наблюдается низкая плотность дислокаций, а в сплаве Al–6Ca–3La — повышенная. Структурные изменения в сплавах влияют на их механические свойства: сплав Al–10La склонен к небольшому разупрочнению в условиях ротационнойковки, в отличие от сплава Al–6Ca–3La, который проявляет заметную

тенденцию к деформационному упрочнению (прочность увеличивается в 2 раза). Предел прочности кованных сплавов Al–10La и Al–6Ca–3La составил около 150 и 300 МПа соответственно. Оба сплава послековки сохраняют высокую пластичность (относительное удлинение свыше 20 %). Уровень прочности обоих сплавов сохраняется после отжига при $t = 300$ °С. Предел прочности сплава Al–6Ca–3La при температуре испытания 300 °С немного больше по сравнению со сплавом Al–10La: 53 и 44 МПа соответственно.

Список литературы/References

- Ozturk K., Chen Long-Qing, Liu Zi-Kui. Thermodynamic assessment of the Al–Ca binary system using random solution and associate models. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;340(1–2):199–206. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01713-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01713-3)
- Hawksworth A., Rainforth W.M., Jones H. Solidification microstructure selection in the Al-rich Al–La, Al–Ce and Al–Nd systems. *Journal of Crystal Growth*. 1999;197(1–2):286–296. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00955-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00955-5)
- Cacciamani G., Ferro R. Thermodynamic modeling of some aluminium-rare earth binary systems: Al–La, Al–Ce and Al–Nd. *Calphad*. 2001;25(4):583–597. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00009-3)
- Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys. *Journal of Materials Science*. 2020;55:24–72. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03892-z>
- Voroshilov D.S., Sidelnikov S.B., Bepalov V.M., Sokolov R.E., Bermeshev T.V., Berngardt V.A., Lezhnev S.N., Durnopyanov A.V., Kovaleva A.A., Konstantinov I.L., Novikova O.S., Motkov M.M. Combined rolling-extrusion of various billets from the Al–Ce–La alloy for electrical wire production. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2024;131:4699–4725. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-13339-8>
- Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G. Improving the properties of cold rolled Al–6%Ni sheets by alloying and heat treatment. *Scripta Materialia*. 2004;50(1):89–94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.033>
- Cao Z., Kong G., Che Ch., Wang Y., Peng H. Experimental investigation of eutectic point in Al-rich Al–La, Al–Ce, Al–Pr and Al–Nd systems. *Journal of Rare Earths*. 2017;35(10):1022–1028. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)61008-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)61008-1)
- Белов Н.А., Золоторевский В.С. Литейные сплавы на основе алюминий-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам. *Цветные металлы*. 2003;(2):99–105.
- Belov N.A., Zolotarevskii V.S. Casting alloys on the base of aluminum-nickel eutectic (nikalines) as possible alternative to silumins. *Tsvetnye Metally*. 2002;(2):99–105. (In Russ.).
- Rogachev S.O., Naumova E.A., Lukina E.A., Zavadov A.V., Khatkevich V.M. High strength Al–La, Al–Ce, and Al–Ni eutectic aluminum alloys obtained by high-pressure torsion. *Materials*. 2021;14(21):6404. <https://doi.org/10.3390/ma14216404>
- He Y., Liu J., Qiu Sh., Deng Zh., Zhang J., Shen Y. Microstructure evolution and mechanical properties of Al–La alloys with varying La contents. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;701:134–142. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.023>
- Murashkin M.Y., Sabirov I., Medvedev A.E., Enikeev N.A., Lefebvre W., Valiev R.Z., Sauvage X. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt.% RE (RE = 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation. *Materials and Design*. 2016;90:433–442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.163>
- Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Y., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al–Ca–Ni–Mn alloy manufactured by laser powder bed fusion. *Materials Letters*. 2021;285:129074. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129074>
- Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al–Ce–Ni system: microstructural approach to alloy design. *Materials Science and Engineering: A*. 1999;271(1–2):134–142. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00343-3)
- Рогачев С.О., Наумова Е.А., Карелин Р.Д., Андреев В.А., Перкас М.М., Юсупов В.С., Хаткевич В.М. Структура и механические свойства эвтектического алюминиевого сплава Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc после теплого равноканального углового прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(2):56–65. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-56-65>
- Rogachev S.O., Naumova E.A., Karelin R.D., Andreev V.A., Perkas M.M., Yusupov V.S., Khatkevich V.M. Structure and mechanical properties of Al–Ca–Mn–Fe–Zr–Sc eutectic aluminum alloy after Warm equal channel angular pressing. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62:293–301. <https://doi.org/10.3103/S1067821221030123>
- Xu R., Lu Y., Dai Y., Brognara A., Hahn H., Ivanisenko Y. Processing of high-strength thermal-resistant Al – 2.2 % cerium – 1.3 % lanthanum alloy rods with high electric conductivity by High Pressure Torsion Extrusion. *Journal of Materials Science*. 2024;59:9075–9090. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09713-2>

16. Duchaussoy A., Sauvage X., Edalati K., Horita Z., Renou G., Deschamps A., Geuser F.D. Structure and mechanical behavior of ultrafine-grained aluminum-iron alloy stabilized by nanoscaled intermetallic particles. *Acta Materialia*. 2019;167:89–102. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.027>
17. Rogachev S.O., Andreev V.A., Yusupov V.S., Bondareva S.A., Hatkevich V.M., Nikolaev E.V. Effect of rotary forging on microstructure evolution and mechanical properties of aluminum alloy / copper bimetallic material. *Metals and Materials International*. 2022;28:1038-1046. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00964-7>
18. Klumpp A., Kauffmann A., Seils S., Dietrich S., Schulze V. Influence of cold rotary swaging on microstructure and uniaxial mechanical behavior in alloy 718. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2021;52:2021–4331. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06371-w>
19. Асфандияров Р.Н., Рааб Г.И. Исследование метода ротационного обжатия в условиях больших деформаций. *Вестник УГАТУ*. 2016;20(3(73)):3–6. Asfandiyarov R.N., Raab G.I. Investigation of the method of rotary swaging under the conditions of large strains. *Vestnik UGATU*. 2016;20(3(73)):3–6. (In Russ.).
20. Akopyan T.K., Belov N.A., Lukyanchuk A.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Petrova A.N., Fortuna A.S., Musin A.F. Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;802:140633. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140633>

Информация об авторах

Владимир Александрович Андреев – к.т.н., вед. науч. сотрудник Института металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН.

<https://orcid.org/0000-0003-3937-1952>

E-mail: andreev.icmateks@gmail.com

Михаил Владимирович Горшенков – к.т.н., доцент кафедры физического материаловедения Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСИС».

<https://orcid.org/0000-0001-8780-7584>

E-mail: mvg@misis.ru

Евгения Александровна Наумова – к.т.н., доцент кафедры обработки металлов давлением НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0002-4419-2943>

E-mail: jan73@mail.ru

Станислав Олегович Рогачев – д.т.н., доцент кафедры материаловедения и физики прочности НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0001-7769-7748>

E-mail: csaap@mail.ru

Information about the authors

Vladimir A. Andreev – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences.

<https://orcid.org/0000-0003-3937-1952>

E-mail: andreev.icmateks@gmail.com

Mikhail V. Gorshenkov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of physical materials science, National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0000-0001-8780-7584>

E-mail: mvg@misis.ru

Evgeniya A. Naumova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of metal forming, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0002-4419-2943>

E-mail: jan73@mail.ru

Stanislav O. Rogachev – Dr. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department of physical metallurgy and physics of strength, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0001-7769-7748>

E-mail: csaap@mail.ru

Вклад авторов

В.А. Андреев – определение методологии, проведение экспериментов.

М.В. Горшенков – проведение электронно-микроскопического анализа, участие в обсуждении результатов.

Е.А. Наумова – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

С.О. Рогачев – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

Contribution of the authors

V.A. Andreev – developed the methodology, performed the experiments.

M.V. Gorshenkov – conducted electron microscopy analysis, contributed to the discussion of results.

E.A. Naumova – defined the objectives of the work, contributed to the discussion of results.

S.O. Rogachev – defined the objectives of the work, performed the experiments, wrote the article.

Статья поступила в редакцию 28.06.2024, доработана 12.08.2024, подписана в печать 14.08.2024

The article was submitted 28.06.2024, revised 12.08.2024, accepted for publication 14.08.2024

УДК 669.017.165

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-67-79>

Научная статья

Research article



Влияние режимов горячей деформации и термической обработки на структуру и механические свойства сплава на основе орторомбического алюминиды титана ВИТ1

В.С. Соколовский¹, Е.И. Ноздрачева¹, К.А. Кярамян², Ю.Г. Быков²,
Е.Б. Алексеев³, Г.А. Салищев¹

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

² Филиал АО «Объединенная двигателестроительная корпорация»
«Научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей»
Россия, 105118, г. Москва, пр-т Буденного, 16

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17

✉ Виталий Сергеевич Соколовский (sokolovskiy@bsu.edu.ru)

Аннотация: Исследовано влияние деформационно-термической обработки на структуру и механические характеристики сплава на основе орторомбического алюминиды титана ВИТ1 в горячекатаном состоянии. Проведено изучение эволюции микроструктуры и механического поведения сплава при горячей деформации в температурном интервале 850–1050 °С. Установлено, что при температуре $t = 950$ °С, скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и степени деформации $\epsilon = 70$ % в сплаве, вследствие протекания при горячей деформации процессов рекристаллизации и сфероидизации, формируется микроструктура с размером зерен ~1 мкм, состоящая из β -, α_2 - и О-фаз. Показано, что повышение температуры деформации ведет к растворению частиц О-фазы и резкому замедлению развития динамической рекристаллизации. Всесторонней изотермической ковкой получены заготовки с однородной мелкозернистой структурой и исследовано влияние термической обработки (закалки и старения) на структуру и механические свойства сплава. По результатам предварительного изучения влияния температуры нагрева на структуру и свойства сплава определены интервалы температур закалки и старения. Показано, что наиболее сбалансированный уровень прочности, пластичности и жаропрочности получен после термической обработки при следующих условиях: выдержка 4 ч при $t = 1025$ °С с последующей закалкой на воздухе, старение 850 °С в течение 6 ч.

Ключевые слова: орторомбический алюминид титана Ti_2NbAl , сплав ВИТ1, всесторонняя изотермическаяковка, закалка, старение, механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-79-30066) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ», https://rscf.ru/prjcard_int?19-79-30066

Для цитирования: Соколовский В.С., Ноздрачева Е.И., Кярамян К.А., Быков Ю.Г., Алексеев Е.Б., Салищев Г.А. Влияние режимов горячей деформации и термической обработки на структуру и механические свойства сплава на основе орторомбического алюминиды титана ВИТ1. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):67–79.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-67-79>

Effect of hot deformation and heat treatment conditions on the structure and mechanical properties of the VIT1 alloy based on orthorhombic titanium aluminide

V.S. Sokolovsky¹, E.I. Nozdracheva¹, K.A. Kyaramyan², Yu.G. Bykov²,
E.B. Alekseev³, G.A. Salishchev¹

¹ Belgorod State National Research University
85 Pobedy Str., Belgorod 308015, Russia

² Branch of JSC “United Engine Corporation”
“Research Institute of Technology and Organization of Engine Production”
16 Budyonny Pros., Moscow 105118, Russia

³ All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials
of the National Research Centre “Kurchatov Institute”
17 Radio Str., Moscow 105005, Russia

✉ Vitaly S. Sokolovsky (sokolovskiy@bsu.edu.ru)

Abstract: The effect of thermo-mechanical treatment on the structure and mechanical properties of the hot-rolled orthorhombic titanium aluminide alloy VIT1 was investigated. The evolution of the microstructure and mechanical behavior of the alloy during hot deformation in the temperature range of 850–1050 °C was studied. It was established that at a temperature of 950 °C, a strain rate of $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and a strain of $\epsilon = 70 \%$, the microstructure formed during hot deformation, due to the processes of recrystallization and spheroidization, consisted of grains $\sim 1 \mu\text{m}$ in size, comprising β -, α_2 -, and O-phases. It was shown that increasing the deformation temperature led to the dissolution of O-phase particles and a significant deceleration in the development of dynamic recrystallization. Homogeneous fine-grained billets were obtained via multi-directional isothermal forging, and the effect of heat treatment (quenching and aging) on the structure and mechanical properties of the alloy was examined. Based on a preliminary study of the influence of heating temperature on the alloy's structure and properties, the temperature ranges for quenching and aging were determined. It was demonstrated that the most balanced levels of strength, ductility, and heat resistance were achieved after heat treatment under the following conditions: holding for 4 h at 1025 °C followed by air cooling, and aging at 850 °C for 6 h.

Keywords: orthorhombic titanium aluminide Ti_2NbAl , VIT1 alloy, multi-directional isothermal forging, quenching, aging, mechanical properties.

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge the financial support from the Russian Science Foundation (Grant No. 19-79-30066). The authors are grateful to the personnel of the Joint Research Center “Technology and Materials” of Belgorod State National Research University, for their assistance. https://rscf.ru/prjcard_int?19-79-30066

For citation: Sokolovsky V.S., Nozdracheva E.I., Kyaramyan K.A., Bykov Yu.G., Alekseev E.B., Salishchev G.A. Effect of hot deformation and heat treatment conditions on the structure and mechanical properties of the VIT1 alloy based on orthorhombic titanium aluminide. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):67–79. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-67-79>

Введение

Интерметаллидный сплав ВИТ1 (плотность $\rho \sim 5,3 \text{ г/см}^3$) на основе орторомбического алюминид титана Ti_2NbAl разработан в ФГУП «ВИАМ» (г. Москва) [1]. Он отличается высокими удельными характеристиками, рабочей температурой до 700 °C и наиболее перспективен для материала рабочих лопаток компрессора высокого давления (КВД) современных газотурбинных двигателей [1; 2]. Сплавы на основе Ti_2NbAl являются деформируемыми и подвергаются горячей ковке и/или прокатке в однофазной β -области [3–7]. В литом состоянии сплав демонстрирует крайне низкие значения пластичности [1]. Горячая ковка

или прокатка в β -, затем в $(\beta + \alpha_2)$ -фазовых областях существенно измельчают структуру, что ведет к одновременному повышению пластичности и прочности [3]. Так, например, заметный рост этих показателей был достигнут на сплаве $\text{Ti}-20,3\text{Al}-22,1\text{Nb}-1,2\text{Zr}-1,3\text{V}-0,9\text{Mo}-0,3\text{Si}$ при применении всесторонней изотермическойковки — был сформирован субмикронный размер зерен/частиц 0,3 мкм и достигнуты $\sigma_b = 1400 \text{ МПа}$, $\delta = 25 \%$ [8]. При термической обработке наследуется эффект измельчения структуры. В сплаве ВИТ-4 послековки и прокатки в $(\beta + \alpha_2)$ -фазовой области с последующей двухступенчатой термической обра-

боткой: $t = 1025\text{ }^{\circ}\text{C}$ (закалка в масле) + $t = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ ч}$ (охлаждение на воздухе) — были получены удовлетворительные значения $\sigma_B = 1081\text{ МПа}$ и $\delta = 7,2\text{ \%}$ [9]. В сплаве Ti–22Al–27Nb снижение размера β -зерен с 200 до 5 мкм с помощью горячей прокатки в $(\beta + \alpha_2)$ -фазовой области и последующей термической обработки (нагрев в $(\beta + \alpha_2)$ -фазовую область и охлаждение с печью) позволяет повысить σ_B сплава с 900 до 1050 МПа, а δ — с 5 до 15 % [5].

Важно подчеркнуть, что измельчение структуры в сплавах на основе орторомбического алюминид титана приводит к снижению сопротивления ползучести [9], поэтому при определении их механических свойств необходимо учитывать баланс прочности, пластичности и жаропрочности, однако систематические исследования в этом направлении практически отсутствуют. Формирование мелкозернистой структуры также повышает в значительной мере горячую пластичность этих сплавов, что может быть использовано при изготовлении деталей сложной формы.

Другим не менее важным микроструктурным параметром является размер частиц O-фазы, образующихся при старении закаленных сплавов и существенно влияющих на их механические характеристики [10–13]. Так, например, в работе [11] показано, что повышение температуры старения с 750 до 850 $^{\circ}\text{C}$ ведет к росту относительного удлинения с 0,4 до 5,0 %, при этом условный предел текучести снижается с 1295 до 960 МПа. Однако системных данных, позволяющих рекомендовать определенные режимы деформационной и термической обработки сплавов на основе орторомбического алюминид титана с целью обеспечения в них высокого комплекса механических характеристик, в литературе недостаточно. В связи с этим цель данной работы заключалась в разработке на примере сплава ВИТ1 режимов измельчения структуры изотермической ковкой и термической обработки для обеспечения в нем баланса прочности, пластичности и жаропрочности.

Материал и методика

В качестве исследуемого материала была использована горячекатаная плита сплава ВИТ1 на основе орторомбического алюминид титана толщиной 35 мм. Изотермическое одноосное сжатие образцов было проведено при температурах 850, 900, 950, 1000, 1050 $^{\circ}\text{C}$ и скорости деформации $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$. Для этого из плиты параллельно на-

правлению прокатки с помощью электроэрозионной резки были вырезаны образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Испытания проводились на универсальной машине «Instron 300LX». Образцы помещали в нагретую до температуры деформации печь, выдерживали в течение 10 мин, деформировали до степени деформации $\epsilon = 70\text{ \%}$, после чего закаливали в воду.

Заготовки размером 35×40×100 мм, вырезанные из плиты в направлении прокатки, были подвержены отжигу при $t = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,5\text{ ч}$. После этого при $t = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ проведена всесторонняя изотермическая ковка на прессе DEVR 400, оборудованном штамповым блоком, с осадкой заготовки на финальной стадии [14]. Начальная скорость деформации составляла $\sim 10^{-3}\text{ с}^{-1}$, суммарная степень деформации — $\epsilon_{\Sigma} = 750\text{ \%}$. В результате были получены штамповки размером 120×120×14 мм.

Затем для проведения термической обработки были вырезаны образцы размером 5×5×5 мм. Закалка осуществлялась после выдержки 2 ч при $t = 950\div 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в воду. Старение проводили при $t = 750, 800, 820\text{ и }850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 96 и 192 ч.

Микроструктуру оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «FEI Quanta 600» и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «Jeol JEM-2100». Съемка EBSD (Electron backscatter diffraction) карт производилась с использованием программного обеспечения «TSL Data Collection version 6.2», шаг сканирования составлял 100 нм. Для обработки данных применялось программное обеспечение «TSL OIM Analysis version 6». Объемная доля фаз определялась по СЭМ-изображениям в соответствии со стандартом ASTM E562-11, объемная доля рекристаллизованного зерен — по данным EBSD. Фольги для ПЭМ готовили при $t = -35\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием электролита, состоящего из метанола (60 %), бутанола (34 %) и хлорной кислоты (6 %). Микротвердость по Виккерсу измеряли на твердомере «Wolpert 402MVD» в соответствии с ГОСТ 9450-76. Измерение проводилось с помощью алмазной пирамидки с углом у основания 136° при нагрузке 500 г и времени выдержки 10 с.

Для механических испытаний на растяжение были изготовлены цилиндрические образцы в соответствии с ГОСТ 1497-84 с диаметром рабочей части 3 мм и длиной 15,35 мм, которые испытывали на машине «Instron 5882» с начальной скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Испытания на ползучесть проводили на цилиндрических образцах, изготов-

ленных в соответствии с ГОСТ 10145-81, с рабочей частью $\varnothing 5$ мм и длиной 27 мм с использованием машины «ATS Creep Tester 2330». Для контроля температуры на образце закрепляли 3 термопары, а для регистрации удлинения устанавливали экстензометр. Образцы нагревали со скоростью 550 °С/ч до $t = 650$ °С, после чего выдерживали 30 мин, а затем в автоматическом режиме плавно нагружали до $\sigma = 380$ МПа.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена исходная структура горячекатаной плиты сплава ВИТ1. Видно, что микроструктура представлена вытянутыми вдоль направления прокатки β -зернами со средней длиной и шириной ~ 500 и 150 мкм соответственно (рис. 1, а, в). Преимущественно по границам зерен располагаются частицы α_2 -фазы со средним размером 3 мкм (рис. 1, а, б). Анализ электронных дифракционных картин, полученных с помощью ПЭМ, выявил также присутствие частиц О-фаз игольча-

той формы со средним диаметром 200 нм и длиной от 0,2 до 3 мкм (рис. 1, з).

Для выбора режимов изотермическойковки было исследовано влияние температуры деформации на механическое поведение и эволюцию структуры при одноосном сжатии. В вырезанных из плиты образцах вытянутые при прокатке зерна были ориентированы параллельно оси деформации (рис. 1, в). При $t = 850$ °С на кривой σ – ϵ можно видеть пик с резким последующим разупрочнением (рис. 2), что свидетельствует о развитии динамической рекристаллизации (рис. 3) и, вероятно, локализации пластической деформации. При дальнейшем повышении температуры до 950 °С снижаются пиковые напряжения и увеличивается протяженность установившейся стадии пластической деформации. При $t = 975$ – 1050 °С наблюдаются кривые без упрочнения на начальной стадии течения, некоторый рост напряжения с увеличением деформации обусловлен вкладом силы трения поверхности образца.

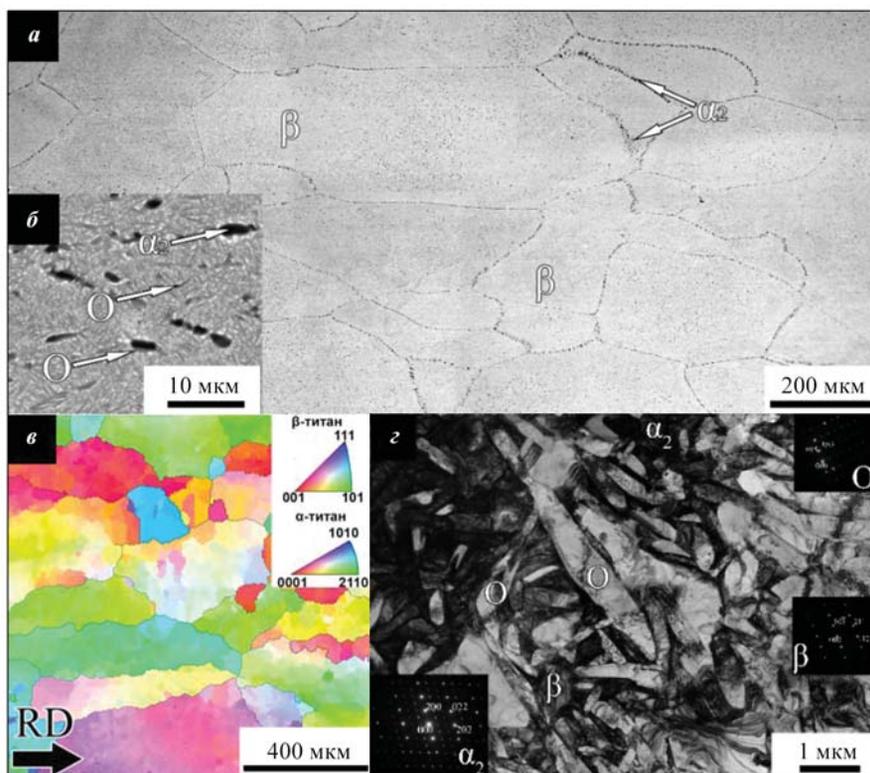


Рис. 1. Микроструктура горячекатаной плиты сплава ВИТ1

а – обзорный снимок СЭМ; б – увеличенный участок структуры СЭМ; в – карта обратных полюсных фигур, стрелкой показано направление прокатки; з – ПЭМ-картины электронной дифракции β -, α_2 - и О-фаз

Fig. 1. Microstructure of the hot-rolled VIT1 alloy plate

а – overview SEM image; б – magnified SEM section; в – inverse pole figure map, with the rolling direction indicated by an arrow; з – electron diffraction patterns of the β -, α_2 -, and O-phases

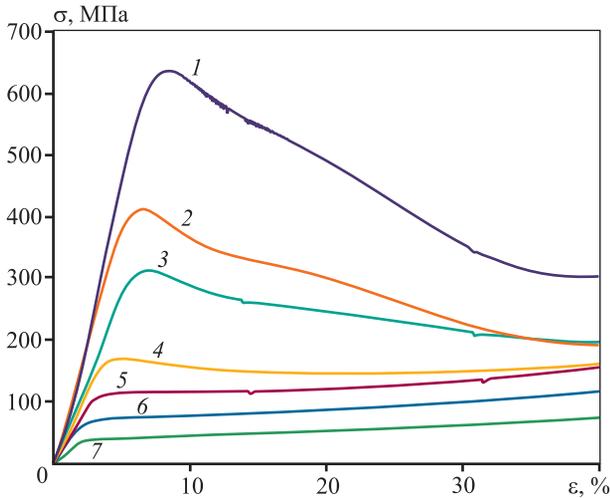


Рис. 2. Кривые σ – ϵ сплава ВИТ1 при $t = 850 \div 1050$ °C и $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: 1 - 850, 2 - 900, 3 - 925, 4 - 950, 5 - 975, 6 - 1000, 7 - 1050$

Fig. 2. σ – ϵ curves of the VIT1 alloy at $t = 850 \div 1050$ °C and $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: 1 - 850, 2 - 900, 3 - 925, 4 - 950, 5 - 975, 6 - 1000, 7 - 1050$

После проведенных испытаний образцы были разрезаны вдоль оси деформации для дальнейшего исследования микроструктуры. На рис. 3, *a* представлена микроструктура деформированного сплава при $t = 850$ °C. В ходе деформации происходят процессы рекристаллизации, протекающие в β -фазе, и сфероидизации частиц α - и α_2 -фаз [15], приводящие к образованию мелкозернистой структуры в центральной части образца (рис. 3, *a*). Средний размер зерен/частиц составил 0,5 мкм. Повышение температуры деформации до 900 °C ведет к росту размера зерен/частиц до 0,6 мкм (рис. 3, *б*).

Важным фактором, влияющим на эволюцию структуры, являются фазовый состав сплава и его изменение при нагреве (рис. 4). Соотношение объемных долей α - и β -фаз при повышении температуры с 850 до 900 °C несколько изменяется: доля α -фазы снижается с 86 до 73 об. %, а доли β - и α_2 -фаз увеличиваются с 13 до 24 и с 1 до 3 об. % соответственно. Микроструктура сплава после

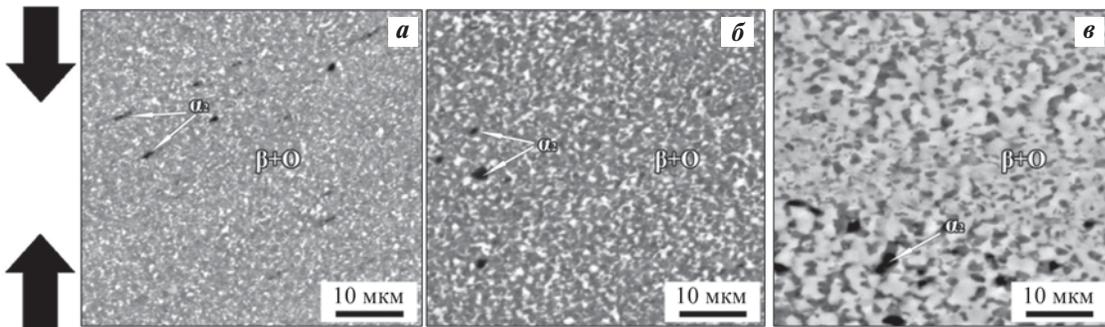


Рис. 3. Микроструктура после деформации сплава ВИТ1 (СЭМ)
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: a - 850, б - 900, в - 950; \dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}; \epsilon = 70 \%$. Ось деформации ориентирована вертикально

Fig. 3. Microstructure of the VIT1 alloy after deformation (SEM)
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: a - 850, б - 900, в - 950; \dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \epsilon = 70 \%$. The deformation axis is oriented vertically

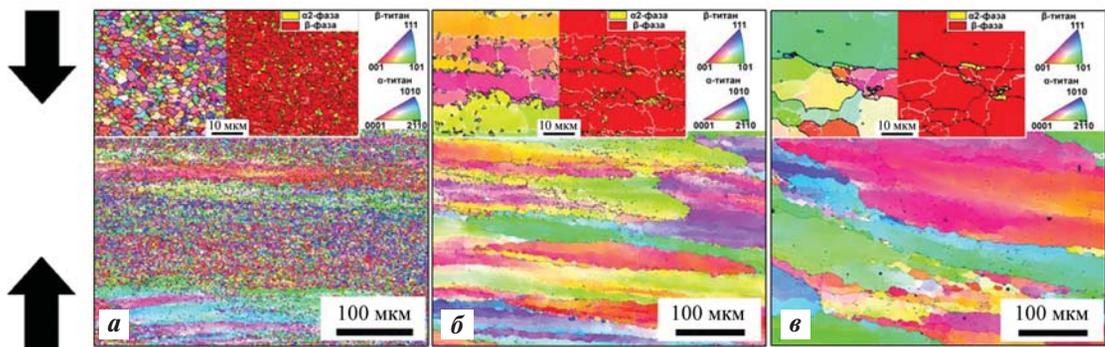


Рис. 4. Микроструктура после деформации сплава ВИТ1 (EBSD IPF-карты)
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: a - 950, б - 975, в - 1000; \dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}; \epsilon = 70 \%$. Ось деформации ориентирована вертикально

Fig. 4. Microstructure of the VIT1 alloy after deformation (EBSD IPF maps)
 $t, \text{ }^\circ\text{C}: a - 950, б - 975, в - 1000; \dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \epsilon = 70 \%$. The deformation axis is oriented vertically

деформации при $t = 950$ °С отличается заметно более крупными зернами β -фазы (2 мкм) и расположенными в их теле и по границам частицами О- (1 мкм) и α_2 -фазы (1,5 мкм) (рис. 3, в). Объемная доля О-фазы заметно уменьшается (22 об. %) и сопровождается ростом доли как β -фазы (75 об. %), так и α_2 -фазы (13 об. %) (рис. 4).

Исследование микроструктуры с помощью EBSD-анализа позволило установить, что исходные зерна в ходе деформации разворачиваются в направлении течения металла, формируя текстуру, которая наиболее острая при пониженных температурах. (рис. 4). Видно, что при $t = 950$ °С основные структурные изменения протекают преимущественно внутри исходных β -зерен с сильно искривленными границами в результате их миграции (рис. 4, а).

Дальнейшее повышение температуры деформации до 975 °С приводит к полному растворению частиц О-фазы, росту доли β -фазы (89 об. %) и снижению доли α_2 -фазы (11 об. %) (рис. 4, б). В результате этого при деформации превалирует динамический возврат и только на отдельных границах видно их искривление, встречаются новые рекристаллизованные зерна размером около 10 мкм. Средний размер крупных вытянутых зерен β -фазы составляет 160×30 мкм, что заметно меньше, чем в исходном состоянии. Размер частиц α_2 -фазы не изменяется и составляет 1,5 мкм. Таким образом, растворение частиц О-фазы, уменьшение количества α_2 -фазы и рост температуры ведут к существенному подавлению динамической рекристаллизации в β -фазе, которое выражается в малом количестве новых зерен, и формированию внутри исходных β -зерен преимущественно

но малоугловых границ (рис. 4, б). В результате деформации при $t = 1000$ °С микроструктура сплава представлена достаточно крупными вытянутыми зернами β -фазы со средним размером 200×70 мкм и небольшим количеством равноосных зерен α_2 -фазы с размером 2 мкм (4 об. %) (рис. 4, в). Дальнейшее увеличение температуры ведет к заметному росту β -зерен.

Таким образом, результаты проведенных испытаний показывают, что деформация сплава одноосным сжатием в изотермических условиях может обеспечить формирование мелкозернистой структуры при температуре 950 °С. Уменьшение температуры деформации ниже 950 °С ведет к сильной локализации пластической деформации, а ее повышение приводит к полному растворению О-фазы, что сильно замедляет кинетику динамической рекристаллизации и не позволяет измельчить структуру. Для получения однородной мелкозернистой структуры во всем объеме образца необходимо увеличить степень деформации при обработке, что возможно при использовании всесторонней изотермическойковки [8; 14; 16].

Дополнительный эффект может быть обеспечен отжигом заготовок выше температуры полиморфного превращения, который позволит ослабить наследование текстуры прокатки при последующей ковке. Видно, что нагрев до $t = 1100$ °С и выдержка 0,5 ч приводят к образованию зерен полигональной формы со средним размером 200 мкм (рис. 5, а). Отожженные заготовки были подвергнуты всесторонней изотермической ковке при $t = 950$ °С [17–19], в результате чего в них была сформирована однородная микроструктура со средним размером зерен/частиц ~ 1 мкм (рис. 5, б).

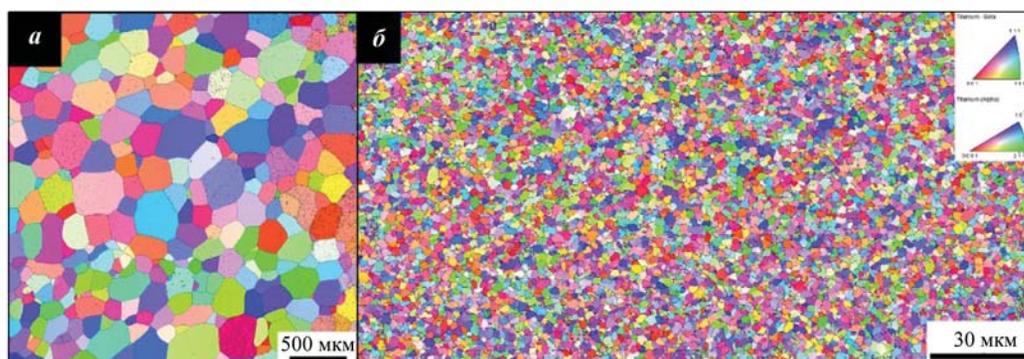


Рис. 5. Микроструктура сплава ВИТ1 после отжига при $t = 1100$ °С, $\tau = 0,5$ ч (EBSD IPF-карта) (а) и после всесторонней изотермическойковки при $t = 950$ °С, скорости деформации 10^{-3} с^{-1} , накопленной степени деформации 750 % (б)

Fig. 5. Microstructure of epy VIT1 alloy after annealing at $t = 1100$ °C for 0.5 h (EBSD IPF map) (а) and after multi-directional isothermal forging at $t = 950$ °C, strain rate of 10^{-3} s^{-1} , and accumulative strain of 750 % (б)

Как отмечалось выше, баланс прочности, пластичности и жаропрочности в сплавах на основе орторомбического алюминиды титана обеспечивается совокупностью микроструктурных факторов: размером β -зерна, дисперсностью и объемной долей упрочняющих частиц α_2 - и О-фаз. Дисперсность и объемная доля О-фазы определяются пересыщенностью легирующими элементами β -фазы, которая существенно зависит от выбранной температуры закалки. Из полученных результатов видно, что полное растворение О-фазы в этом сплаве имеет место при температурах выше 950 °С, поэтому возможные температуры закалки находятся в интервале от 975 °С и выше. Ограничение в температуре очевидно связано с ростом β -зерен, что требует проведения исследования его температурной зависимости.

Для выбора температур закалки сплав послековки подвергали нагреву в интервале температур 950–1100 °С с временем выдержки 2 ч. Видно, что при $t = 950$ °С наблюдается рост размера зерен β -фазы до 2 мкм, размер частиц равен 1 мкм (рис. 6, а). Нагрев до $t = 975$ °С привел к полному растворению О-фазы и снижению объемной доли α_2 -фазы с 13 до 11 об. % (рис. 6, б). Размер зерен β -фазы увеличился до 4 мкм, а частиц α_2 -фазы — остался прежним. После нагрева до $t = 1000$ °С раз-

мер зерен β -фазы повысился до 6 мкм (рис. 6, в), а при $t = 1025$ °С — до 8 мкм (рис. 6, г). При этом доля α_2 -фазы снизилась до 5 и 3 об. % соответственно. Увеличение температуры до 1050 и 1075 °С привело к резкому росту зерен β -фазы до 50 и 100 мкм соответственно при уменьшении объемной доли частиц α_2 -фазы до 1–2 об. % (рис. 6, д, е). Полное растворение частиц α_2 -фазы наблюдается после нагрева и выдержки при температуре 1100 °С, а средний размер β -фазы достигает 200 мкм (рис. 6, е).

Таким образом, с повышением температуры нагрева под закалку в интервале 950–1025 °С происходит сначала постепенное увеличение размера β -зерен от 4 до 8 мкм, а при нагреве до 1050–1100 °С имеет место его резкий рост из-за уменьшения количества α_2 -фазы. Для подбора режима старения предварительно была взята температура закалки 975 °С.

На рис. 7 представлена эволюция микроструктуры закаленного сплава ВИТ1 в процессе старения при $t = 750, 800$ и 850 °С в течение 0,5, 6, 48 и 192 ч. Видно, что с увеличением времени старения в β -фазе выделяются частицы О-фазы игольчатой формы и образуются их прослойки по границам зерен. Чем ниже температура старения, тем меньше толщина частиц О-фазы при всех временах вы-

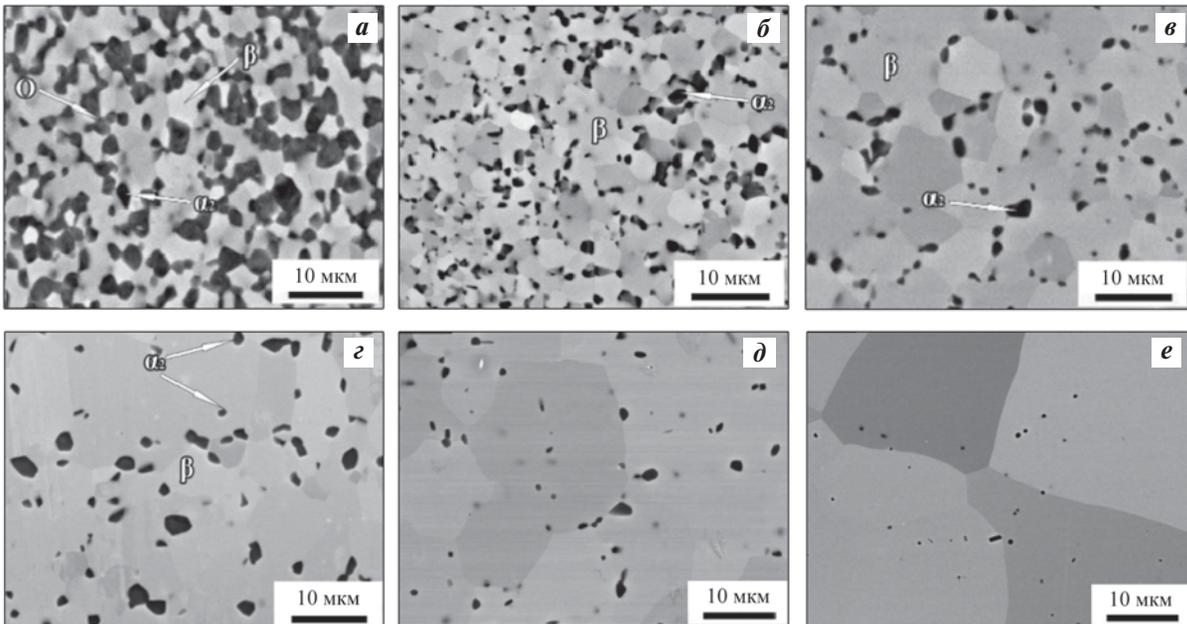


Рис. 6. Микроструктура ковального в изотермических условиях сплава ВИТ1 после закалки при различных температурах (СЭМ)

t , °С: а – 950, б – 975, в – 1000, г – 1025, д – 1050, е – 1075

Fig. 6. Microstructure of the VIT1 alloy forged under isothermal conditions and quenched at various temperatures (SEM)

t , °С: а – 950, б – 975, в – 1000, г – 1025, д – 1050, е – 1075

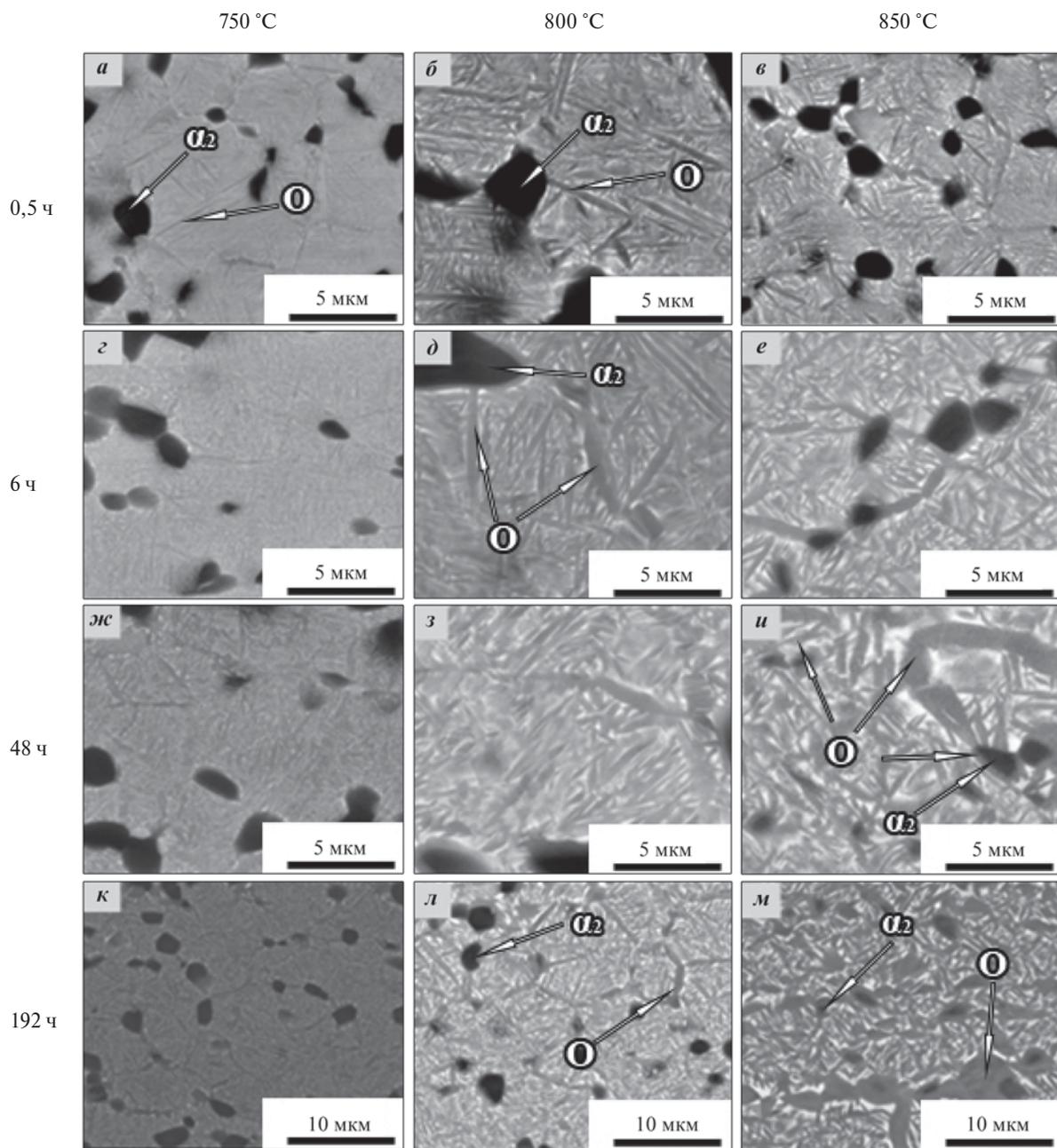


Рис. 7. Микроструктура сплава ВИТ1 после закалки с $t = 975 \text{ }^\circ\text{C}$ и старения (СЭМ)

Fig. 7. Microstructure of the VIT1 alloy after quenching at $t = 975 \text{ }^\circ\text{C}$ and aging (SEM)

держки (табл. 1, рис. 7). С увеличением времени выдержки наблюдаются огрубление и сфероидизация частиц О-фазы, а при больших выдержках в нее трансформируются частицы α_2 -фазы [20; 21] (рис. 7, ж–м). Таким образом, установлено, что в ходе старения наблюдается выделение частиц О-фазы различной дисперсности, которая снижается с ростом температуры и времени выдержки.

Изменение микротвердости сплава коррелирует с эволюцией его микроструктуры в ходе

старения (рис. 8). Образование на начальной стадии старения ($\tau = 0,5 \text{ ч}$) тонкоигльчатых частиц О-фазы ведет к резкому упрочнению закаленного сплава — тем большому, чем ниже температура. С дальнейшим увеличением времени старения ($\tau > 1 \text{ ч}$) наблюдается разупрочнение, вызванное укрупнением частиц О-фазы, но уже при $\tau > 4 \text{ ч}$ микротвердость изменяется незначительно. Наиболее заметное ее снижение имеет место при выдержках более 48 ч при всех температурах, когда,

Таблица 1. Толщина частиц О-фазы после закалки с $t = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$ и старенияTable. 1. Thickness of O-phase particles after quenching at $t = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$ and aging

$t, ^{\circ}\text{C}$	Толщина частиц О-фазы, нм, при $\tau, \text{ч}$					
	0,5	6	12	48	96	192
750	65 ± 15	68 ± 25	70 ± 30	95 ± 35	100 ± 30	120 ± 50
800	70 ± 20	100 ± 30	130 ± 40	150 ± 40	180 ± 50	230 ± 100
850	75 ± 35	120 ± 70	160 ± 75	190 ± 20	240 ± 111	310 ± 120

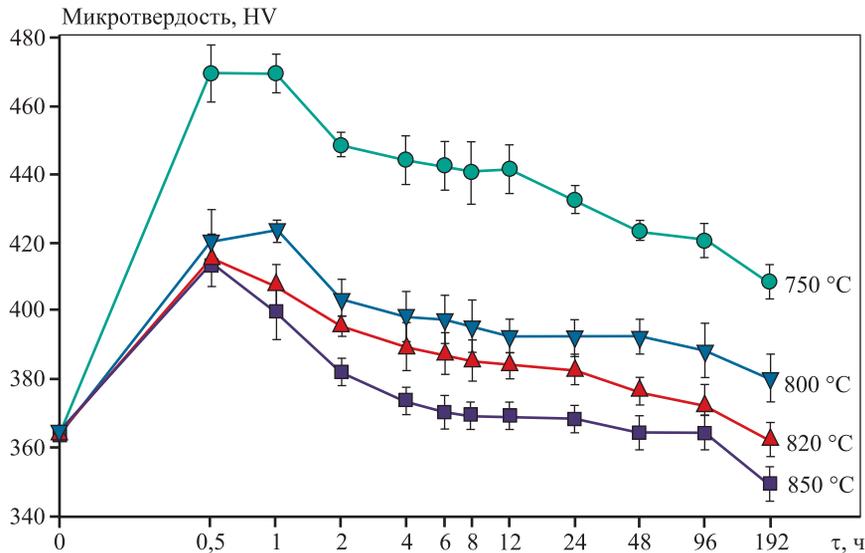


Рис. 8. Зависимость микротвердости сплава ВИТ1 после закалки ($t = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$) и старения ($t = 750\div 850\text{ }^{\circ}\text{C}$) от времени выдержки

Fig. 8. Dependence of the microhardness of the VIT1 alloy after quenching ($t = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$) and aging ($t = 750\div 850\text{ }^{\circ}\text{C}$) on holding time

по-видимому, помимо продолжающегося укрупнения и сфероидизации частиц дополнительный вклад вносит превращение $\alpha_2 \rightarrow \text{O}$. Тот факт, что микротвердость сплава после разупрочнения слабо изменяется, свидетельствует об определенной стабилизации структуры на этой стадии старения. В связи с этим для дальнейших исследований было выбрано время старения 6 ч.

Результаты исследования механических свойств сплава на растяжение после термической обработки (закалка с $t = 975\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка 2 ч, старение при $t = 750, 800, 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка 6 ч [22]) представлены в табл. 2. Видно, что минимальной температуре старения соответствуют максимальная прочность ($\sigma_{\text{в}} = 1450\text{ МПа}$) и минимальная пластичность ($\delta = 2\%$). Повышение температуры старения до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ несколько снижает предел текучести, но заметно увеличивает пластичность — до $6,2\%$, а при росте температуры старения до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma_{\text{в}}$ уменьшается до 1200 МПа , а δ достигает

$8,0\%$. Между тем оценка времени до разрушения при испытании на ползучесть при $t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\sigma = 380\text{ МПа}$ сплава, состаренного при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, показала лишь $\tau = 40\text{ ч}$. Очевидно, что такое небольшое значение времени до разрушения связано с малой величиной размера β -зерен (4 мкм) в этом состоянии сплава (табл. 2).

В связи с этим было проведено дополнительное изучение механических характеристик сплава с большим размером β -зерен. Для получения состояний с более крупным зерном температура закалки была повышена до 1000 и $1025\text{ }^{\circ}\text{C}$, а старения — до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ с целью компенсации потери пластичности (табл. 2). Видно, что наиболее сбалансированный уровень прочности ($\sigma_{\text{в}} = 1260\text{ МПа}$), пластичности ($\delta = 5,8\%$) и времени до разрушения (299 ч) наблюдается при размере β -зерна 12 мкм , формирующемся после термической обработки в следующем режиме: закалка с $t = 1025\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки 4 ч и старение $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6\text{ ч}$. Полученные меха-

Таблица 2. Механические свойства сплава ВИТ1 послековки и термической обработки

Table. 2. Mechanical properties of the VIT1 alloy after forging and heat treatment

Термическая обработка			Размер β -зерен, мкм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Время до разрушения, ч, при $t = 650$ °С и $\sigma = 380$ МПа
$t_{\text{зак}}$, °С	$t_{\text{стар}}$, °С	τ , ч					
975	750	2	4	1340 ± 25	1450 ± 30	$2,0 \pm 0,2$	–
		6					
975	800	2	4	1280 ± 20	1420 ± 30	$6,2 \pm 0,3$	40
		6					
975	850	2	4	1020 ± 20	1200 ± 25	$8,0 \pm 0,5$	–
		6					
1000	800	2	6	1230 ± 30	1350 ± 35	$6,0 \pm 0,4$	100
		6					
1025	800	2	8	1200 ± 30	1300 ± 30	$5,9 \pm 0,4$	170
		6					
1025	850	4	12	1180 ± 30	1260 ± 30	$5,8 \pm 0,3$	299
		6					

нические характеристики выше данных [1; 2], где сплав ВИТ1, подвергнутый многостадийной ковке и прокатке с последующей термической обработкой, показал следующие механические свойства: $\sigma_B = 1150$ МПа, $\delta = 4$ %. При этом очевидным преимуществом использования в качестве предварительного этапа обработки всесторонней изотермическойковки является существенно повышение горячей пластичности, свойственной мелкозернистым сплавам [23–26].

Выводы

1. Проведено исследование влияния горячей деформации одноосным сжатием в интервале температур 850–1050 °С на механическое поведение и эволюцию структуры сплава ВИТ1 в горячекатаном крупнозернистом состоянии. Показано, что наиболее интенсивное измельчение микроструктуры (средний размер зерен ~ 1 мкм) имеет место в ($\alpha_2 + \beta + O$)-фазовой области при $t = 950$ °С вследствие активного протекания процессов динамической рекристаллизации и сфероидизации. При повышении температуры и переходе в ($\alpha_2 + \beta$)-фазовую область активизация динамического возврата из-за растворения частиц O-фазы ведет к ослаблению в измельчении структуры.

2. Всесторонней изотермической ковкой горячекатаных заготовок сплава ВИТ1 при $t = 950$ °С и суммарной степени деформации 750 % получены штамповки с однородной мелкозернистой структурой с размером зерен ~ 1 мкм. Показано, что

однородность микроструктуры может быть повышена предварительным отжигом при $t = 1100$ °С. Изучение температурной зависимости размеров зерен в мелкозернистых заготовках сплава выявило постепенный их рост с 4 до 8 мкм в интервале $t = 950 \div 1025$ °С (выдержка 2 ч), а начиная с $t = 1050$ °С — резкое увеличение до 50 мкм и далее до 200 мкм при $t = 1100$ °С, вызванное уменьшением объемной доли частиц α_2 -фазы.

3. Проведено исследование изменения микротвердости и эволюции микроструктуры в ходе старения закаленного сплава. Установлено, что образование на начальной стадии тонкоиглольчатых частиц O-фазы ведет к резкому упрочнению закаленного сплава — тем большему, чем ниже температура. Увеличение времени старения обусловливает разупрочнение, вызванное укрупнением и сфероидизацией частиц O-фазы, а также деградацией α_2 -фазы вследствие превращения $\alpha_2 \rightarrow O$.

4. На основании проведенных исследований выбраны интервалы температур закалки (975–1025 °С) и старения (750–850 °С) для обеспечения в обработанном всесторонней изотермической ковкой сплаве баланса характеристик прочности, пластичности и жаропрочности. По результатам механических испытаний установлено, что закалка с $t = 1025$ °С, выдержка 4 ч, и старение при $t = 850$ °С, выдержка 6 ч, позволяют получить наиболее сбалансированный комплекс прочности ($\sigma_{0,2} = 1180$ МПа, $\sigma_B = 1260$ МПа), пластичности ($\delta = 5,8$ %) и жаропрочности (время до разрушения составляет 299 ч при $t = 650$ °С и $\sigma = 380$ МПа).

Список литературы/References

1. НИЦ «Курчатовский институт». Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Плиты из интерметаллидного титанового сплава марки ВИТ1. URL: <https://catalog.viam.ru/catalog/vit1/plity-iz-intermetallidnogo-titanovogo-splava-marki-vit1/> (дата обращения: 28.02.2024).
2. Алексеев Е.Б., Ночовная Н.А., Панин П.В. Исследование структуры и фазового состава опытного жаропрочного сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb в деформированном состоянии. *Титан*. 2014;(4):12–17.
Alekseev E.B., Nochovnaya N.A., Panin P.V. Investigation of structure and phase composition of experimental heat resistant alloy based on Ti_2AlNb intermetallide in deformed state. *Titan*. 2014;(4):12–17. (In Russ.).
3. Каблов Е.Н., Иванов В.И., Анташев В.Г., Савельева Ю.Г. Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него: Патент 2001125968/02 (РФ). 2003.
4. Sui X., Wang G., Liu Q., Liu Y., Chen Y. Fabricating Ti_2AlNb sheet with tensile strength higher than 1500 MPa by hot packed rolling spark-plasma-sintered pre-alloyed Ti_2AlNb powder at the B2 + O phase field. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;876:160110.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160110>
5. Sui X.C., Liu Q., Luo S.Y., Liu Y.K., Li Z.L., Kang Q.X., Wang G.F. Achieving high ductility of Ti_2AlNb sheet without sacrificing the tensile strength without post heat treatment. *Materials Science & Engineering A*. 2022;840:142897.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142897>
6. Yang Z., Liu H., Cui Z., Zhang H., Chen F. Refinement mechanism of centimeter-grade coarse grains in as-cast Ti_2AlNb -based alloy during multi-directional forging. *Materials & Design*. 2022;225(5):111508.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111508>
7. Wei J.-X., Jia Y., Zhang Y.-Y., Luo X.-Y., Zhao X.-X., Zhang C.-J., Cao S.-Z., Du Z.-H., Han J.-C. Effect of hot rolling process on the evolution of microstructure and mechanical properties of Ti_2AlNb -based alloy foil during cold rolling. *Materials Characterization*. 2024;210:113784.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113784>
8. Shagiev M.R., Salishchev G.A. Microstructure and mechanical properties of nanostructured intermetallic alloy based on Ti_2AlNb . *Materials Science Forum*. 2008; 584–586(1):153–158.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.153>
9. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов титана. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;S: 196–206.
Nochovnaya N.A., Ivanov V.I., Alekseev E.B., Kochetkov A.S. Ways of optimizing the properties of alloys based on titanium intermetallides. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*. 2012;S:196–206. (In Russ.).
10. Boehlert C.J., Miracle D.B. Part II. The creep behavior of $Ti-Al-Nb$ O + bcc orthorhombic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1999;30:2349–2367.
<https://doi.org/10.1007/s11661-999-0244-0>
11. Skvortsova S.V., П'ин А.А., Мамонов А.М., Nochovnaya N.A., Umarova O.Z. Structure and properties of semifinished sheet products made of an intermetallic refractory alloy based on Ti_2AlNb . *Materials Science*. 2016;51(6):821–826.
<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9907-3>
12. Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Степанов С.И., Илларионова С.М., Шабанов М.А., Попов А.А. Сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана Ti_2AlNb : фазовый состав, легирование, структура, свойства. *Металлург*. 2023;(3): 42–54.
https://doi.org/10.52351/00260827_2023_03_42
13. Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Степанов С.И., Илларионова С.М., Шабанов М.А., Попов А.А. Alloys based on orthorhombic titanium intermetallic compound Ti_2AlNb : phase composition, alloying, structure, properties. *Metallurgist*. 2023;(3):42–54 (In Russ.).
13. Goyal K., Sardana N. Mechanical properties of the Ti_2AlNb intermetallic: A review. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2021;74(8):1839–1853.
<https://doi.org/10.1007/s12666-021-02307-5>
14. Zharebtsov S., Kudryavtsev E., Kostjuchenko S., Malyshcheva S., Salishchev G.. Strength and ductility-related properties of ultrafine grained two-phase titanium alloy produced by warm multiaxial forging. *Materials Science and Engineering A*. 2012;536:190–196.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.102>
15. Zhang Y., Tian S., Jiang H., Zhang G., Zhang S., Lin H., Wang J. Research on hot deformation behavior of Mo-containing Ti_2AlNb -based alloy. *Advanced Engineering Materials*. 2021;23(10):2100.
<https://doi.org/10.1002/adem.202100449>
16. Wang W., Zeng W., Liu Y., Xie G., Liang X. Microstructural evolution and mechanical properties of $Ti-22Al-25Nb$ (at. %) orthorhombic alloy with three typical microstructures. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2018;27:293–303.
<https://doi.org/10.1007/s11665-017-3040-9>
17. Соколовский В.С., Волокитина Е.И., Салищев Г.А., Быков Ю.Г., Кярамян К.А. Способ изготовления

- лопаток газотурбинных двигателей из интерметаллидного сплава на основе орторомбического алюминиды титана: Патент 2800270 (РФ). 2023.
18. Соколовский В.С., Волокитина Е.И., Салищев Г.А., Быков Ю.Г., Кярамян К.А. Способ изготовления лопаток газотурбинных двигателей из сплава на основе орторомбического алюминиды титана: Патент 2790704 (РФ). 2023.
 19. Соколовский В.С., Волокитина Е.И., Салищев Г.А., Быков Ю.Г., Кярамян К.А. Способ изготовления лопаток газотурбинных двигателей из деформированных заготовок сплава на основе орторомбического алюминиды титана: Патент 2790711 (РФ). 2023.
 20. Хаджиева О.Г., Илларионов А.Г., Попов А.А. Влияние старения на структуру и свойства закаленного сплава на основе орторомбического алюминиды титана (Ti₂AlNb). *Физика металлов и металловедение*. 2014;115(1):14–22.
Khadzhieva O.G., Illarionov A.G., Popov A.A. Effect of aging on structure and properties of quenched alloy based on orthorhombic titanium aluminide Ti₂AlNb. *The Physics of Metals and Metallography*. 2014;115:12–20.
<https://doi.org/10.7868/S0015323014010094>
 21. He D., Li L., Chi J., Zhang H., Zhang G., He G., Yan J., Zhang H., Guo W. Promoted phase transformation of α₂ to O in Ti₂AlNb alloy with improved mechanical performance via laser shock peening. *Materials & Design*. 2023;229:111900.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111900>
 22. Соколовский В.С., Волокитина Е.И., Салищев Г.А., Быков Ю.Г., Кярамян К.А. Способ изготовления лопаток газотурбинных двигателей из сплава на основе алюминиды Ti₂AlNb: Патент 2801383 (РФ). 2023.
 23. Kaibyshev O.A. Superplasticity of alloys, intermetallics and ceramics. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 317 p.
 24. Qu S.J., Feng A.H., Shagiev M.R., Xie H., Li B.B., Shen J. Superplastic behavior of the fine-grained Ti–21Al–18Nb–1Mo–2V–0.3Si intermetallic alloy. *Letters on Materials*. 2018;8(4s):567–571.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-4-567-571>
 25. Wang W., Zeng W., Xue C., Liang X., Zhang J. Microstructure control and mechanical properties from isothermal forging and heat treatment of Ti–22Al–25Nb (at.%) orthorhombic alloy. *Intermetallics*. 2015;56:79–86.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.07.011>
 26. Wu Y., Fan R.-L., Zhou X.-J., Chen M.-H. Microstructure and hot flow stress at 970 °C of various heat-treated Ti₂AlNb sheets. *Rare Metals*. 2020;39(6):695–706.
<https://doi.org/10.1007/s12598-020-01408-2>

Информация об авторах

Виталий Сергеевич Соколовский – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории объемных наноструктурных материалов Белгородского государственного национального университета (НИУ «БелГУ»).
<https://orcid.org/0000-0002-4363-3604>
E-mail: sokolovskiy@bsu.edu.ru

Елена Ивановна Ноздрачева – мл. науч. сотрудник лаборатории объемных наноструктурных материалов НИУ «БелГУ».
<https://orcid.org/0000-0001-9554-2651>
E-mail: nozdracheva@bsu.edu.ru

Карен Абовович Кярамян – начальник отдела металлургического производства филиала АО «Объединенная двигателестроительная корпорация» «Научно-исследовательский институт технологии и организации производства двигателей» (филиал АО «ОДК» «НИИД»).
E-mail: om-niid@uecrus.com

Юрий Геннадьевич Быков – к.т.н., гл. специалист отдела металлургического производства филиала АО «ОДК» «НИИД».
E-mail: om-niid@uecrus.com

Information about the authors

Vitaly S. Sokolovsky – Cand. Sci. (Eng.), Researcher of the Laboratory of Bulk Nanostructured Materials, Belgorod State National University.
<https://orcid.org/0000-0002-4363-3604>
E-mail: sokolovskiy@bsu.edu.ru

Elena I. Nozdracheva – Junior Researcher of the Laboratory of Bulk Nanostructured Materials, Belgorod State National University.
<https://orcid.org/0000-0001-9554-2651>
E-mail: nozdracheva@bsu.edu.ru

Karen A. Kyaramyan – Head of the Metallurgical Production Department of the Branch of JSC “United Engine Corporation” “Research Institute of Technology and Organization of Engine Production”.
E-mail: om-niid@uecrus.com

Yuri G. Bykov – Cand. Sci. (Eng.), Chief Specialist of the Metallurgical Production Department of the Branch of JSC “United Engine Corporation” “Research Institute of Technology and Organization of Engine Production”.
E-mail: om-niid@uecrus.com

Евгений Борисович Алексеев – к.т.н., начальник сектора научно-исследовательского отдела «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы» лаборатории № 8 Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». E-mail: hiten_@mail.ru

Геннадий Алексеевич Салищев – д.т.н., профессор, заведующий лабораторией объемных наноструктурных материалов НИУ «БелГУ». <https://orcid.org/0000-0002-0815-3525> E-mail: salishchev_g@bsu.edu.ru

Evgeny B. Alekseev – Cand. Sci. (Eng.), Head of Sector of the Department “Titanium, magnesium, beryllium and aluminum alloys” of the Laboratory No. 8, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials of the National Research Centre “Kurchatov Institute”. E-mail: hiten_@mail.ru

Gennady A. Salishchev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of Bulk Nanostructured Materials, Belgorod State National University. <https://orcid.org/0000-0002-0815-3525> E-mail: salishchev_g@bsu.edu.ru

Вклад авторов

В.С. Соколовский – проведение микроструктурных исследований и механических испытаний, написание статьи.

Е.И. Ноздрачева – проведение исследований по определению химического состава сплава и механических испытаний.

К.А. Кярамян – анализ результатов влияния режимов обработки на микротвердость сплава, обсуждение результатов.

Ю.Г. Быков – анализ результатов влияния режимов обработки на механические свойства сплавов, обсуждение результатов.

Е.Б. Алексеев – анализ микроструктурных исследований, обсуждение результатов.

Г.А. Салищев – определение цели работы и концепции исследований, написание статьи, обсуждение результатов.

Contribution of the authors

V.S. Sokolovsky – conducted microstructural examinations and mechanical tests, wrote the paper.

E.I. Nozdracheva – conducted studies to determine the chemical composition of the alloy and performed mechanical tests.

K.A. Kyaramyan – analyzed the effect of processing conditions on the alloy’s microhardness, participated in result discussions.

Yu.G. Bykov – analyzed the effect of processing conditions on the mechanical properties of the alloys, participated in result discussions.

E.B. Alekseev – analyzed microstructural studies, participated in result discussions.

G.A. Salishchev – defined the aim of the study and the research concept, wrote the paper, and participated in result discussions.

Статья поступила в редакцию 29.02.2024, доработана 03.05.2024, подписана в печать 23.05.2024

The article was submitted 29.02.2024, revised 03.05.2024, accepted for publication 23.05.2024

УДК 66-9

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-80-90>

Научная статья

Research article



Повышение эффективности и моделирование использования камеры дожигания в печи Ванюкова

В.А. Кирсанов¹, Ю.Ф. Побережный¹, Н.Г. Михайлов¹, М.М. Сладков², С.Н. Готенко²

¹ Уральский научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых

Россия, 620063, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87

² Среднеуральский медеплавильный завод

Россия, 623280, Свердловская обл., г. Ревда, ул. Среднеуральская, 1

✉ Николай Григорьевич Михайлов (Mikhaylov_NG@umbr.ru)

Аннотация: В исследуемом процессе повышения эффективности использования камеры дожигания в печи Ванюкова изучены различные эксплуатационные варианты работы печи и камеры, найдены режимы оптимального окисления и дожигания серы, выявлены способы снижения насталеобразования. Проведены измерения и анализ отходящих газов. Определен состав пыли. По результатам выполненных расчетов применяли ряд упрощений и допущений, позволяющих представлять движение газов, термодинамические процессы, профиль скоростей, области взаимодействия. Некоторые варианты термодинамических расчетов взаимопроникающих встречных струй построены на гипотезах, заимствованных из теории теплообмена в смешивающих аппаратах. Представлены экспериментальные результаты численного моделирования и варианты некоторых прогнозных симуляций, происходящих в камере дожигания печи Ванюкова. Проведены замеры параметров, построены графики аэродинамических характеристик фурм при среднем значении подачи кислорода в пространство камеры дожигания не более 2500 н.м³/ч (38 н.м³/т загрузки шихты). Предложены мероприятия для эффективной технологической эксплуатации. Опыт специалистов Среднеуральского медеплавильного завода, результаты испытаний и моделирования процесса способствовали выбору наилучшего распределения дутья по фурмам. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно сложных аэродинамических и термодинамических процессах, происходящих в пространстве камеры дожигания, представлении в одной проекции взаимодействий явлений динамики фурменных дутьевых потоков охлаждения, выделения тепловой энергии экзотермических реакций окисления, принудительной и естественной конвекции отходящих расплавных газов с различными температурными градиентами.

Ключевые слова: камера дожигания, повышение эффективности, моделирование, процесс Ванюкова.

Для цитирования: Кирсанов В.А., Побережный Ю.Ф., Михайлов Н.Г., Сладков М.М., Готенко С.Н. Повышение эффективности и моделирование использования камеры дожигания в печи Ванюкова. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(1):80–90. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-80-90>

Enhancing efficiency and modeling the operation of the afterburning chamber in the Vanyukov furnace

V.A. Kirsanov¹, Yu.F. Poberezhny¹, N.G. Mikhailov¹, M.M. Sladkov², S.N. Gotenko²

¹ Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standartization
87 Khokhryakov Str., Ekaterinburg 620063, Russia

² Sredneuralsky Copper Smeltery
1 Sredneuralskaya Str., Revda 623280, Russia

✉ Nikolai G. Mikhailov (Mikhaylov_NG@umbr.ru)

Abstract: This study investigates the process of enhancing the efficiency of the afterburning chamber in the Vanyukov furnace. Various operational modes of the furnace and the chamber were analyzed to identify optimal conditions for sulfur oxidation and afterburning, as well as methods for reducing accretions. Measurements and analyses of off-gas compositions were conducted, and the dust content was determined.

Simplifications and assumptions were applied in the calculations, enabling the modeling of gas flow, thermodynamic processes, velocity profiles, and interaction zones. Some thermodynamic calculations of counter-penetrating gas jets were based on hypotheses derived from heat exchange theories in mixing devices. Experimental results of numerical modeling and predictive simulations within the afterburning chamber are presented. Parameters were measured, and aerodynamic characteristics of the tuyeres were charted at an average oxygen supply to the chamber of no more than 2500 n.m³/h (38 n.m³ per ton of batch load). Recommendations for effective technological operations were proposed. The expertise of specialists from the Sredneuralsk Copper Smelter, along with the results of trials and process modeling, facilitated the selection of the optimal tuyere air distribution. The findings reveal the complexity of aerodynamic and thermodynamic processes occurring within the afterburning chamber. These include interactions between tuyere cooling airflows, heat release from exothermic oxidation reactions, and forced and natural convection of off-gases with varying temperature gradients, all visualized within a single projection.

Keywords: afterburning chamber, improving efficiency, modeling, Vanyukov process.

For citation: Kirsanov V.A., Poberezhny Yu.F., Mikhailov N.G., Sladkov M.M., Gotenko S.N. Enhancing efficiency and modeling the operation of the afterburning chamber in the Vanyukov furnace. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(1):80–90. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-1-80-90>

Введение

Отечественная технология плавки — процесс Ванюкова, используемый для переработки сульфидно-медных концентратов, — выгодно отличается от зарубежных аналогов высокой удельной производительностью, технологической гибкостью процесса, простотой и надежностью металлургического аппарата, низкими капитальными и эксплуатационными затратами. Технологию плавки в общем возможно охарактеризовать как полуавтогенный процесс [1–3].

Состав шихты в период испытаний был следующий, мас. %: Cu — 17,97, S — 26,16, SiO — 15,28, Zn — 1,75, Pb — 0,25, прочее — 38,59.

В горизонтальном сечении печь состоит из плавления-окислительной и седиментационной зон, а в вертикальном — из надслоевой, надфурменной и подфурменной. Печь в разрезе представляет собой прямоугольно-трапециевидный аппарат, в который дутье поступает через фурмы. Шихтовые материалы через загрузочные устройства подаются в рабочее пространство агрегата. На первой стадии обработки преобладают нагрев, окисление и плавление шихтовых материалов [4]. Характер процесса сильно зависит от химического, минерального и гранулометрического составов шихты [5]. В надфурменной зоне протекают процессы плавления, растворения тугоплавких компонентов, окисления сульфидов, укрупнения капель штейна [6–8]. Окисление отходящих газов происходит в камере дожигания, где установлены четыре фурмы.

Вопросы, касающиеся повышения эффективности и моделирования использования камеры дожигания в печи Ванюкова, будут рассмотрены далее подробно, поскольку повышение эксплуатационной энергетической эффективности имеет практическое и теоретическое значение [9].

Методика исследования

Методика проведения работ по определению оптимальных режимов подачи дутья на фурменный ряд камеры дожигания и оптимизации процесса дожигания серы была разделена на практическую и методологическую части с элементами визуализационного представления.

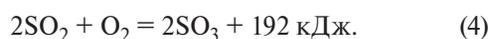
В методологической части по результатам проведенных расчетов применяли ряд упрощений и допущений, позволяющих представлять движение газов, профиль скоростей [10], тепловые процессы, поверхностные зоны взаимодействия. Некоторые варианты термодинамических расчетов взаимопроникающих встречных струй построены на идеях, заимствованных из теории теплообмена в смешивающих аппаратах [11; 12]. Для численных теоретических аспектов моделирования гидродинамических характеристик использовали некоторые представленные ниже формулы:

$$W_2 = [0,5gh^{-1}Ld^{-1}\gamma_0\mu(1 + \beta t)]^{0,5}, \quad (1)$$

$$Re = Wd_\phi/\nu, \quad (2)$$

где γ_0 — удельная масса газа; β — коэффициент объемного расширения газа; L — длина пространства; d — диаметр пространства; h — геометрический напор; g — ускорение силы тяжести; μ — коэффициент трения; t — температура; ν — коэффициент вязкости; W — скорость дутья; W_2 — скорость газового потока; d_ϕ — диаметр выходного отверстия фурмы; Re — безразмерный коэффициент.

При численном моделировании выделения тепловой энергии в пространстве камеры дожигания опирались на реакции сгорания серы и диоксида серы:



В целях определения тепловых процессов исследуемого пространства O_{xyz} область прохождения отходящих газов A разделили на сеточные участки $\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_n$ объемами $\Delta V_1, \Delta V_2, \dots, \Delta V_n$. Интегральная сумма для функции $f(x, y, z)$ для области A равна

$$M_n = \sum f(x_j, y_j, z_j) \Delta V_j \tag{5}$$

Объемную область тепловых выделений энергии струйных потоков определяли как

$$\int dx \int dy \int f(x, y, z) dz, \tag{6}$$

$$a \leq x \leq b, c \leq y \leq e, m \leq z \leq n. \tag{7}$$

Практически по каждому из режимов выполняли мониторинг технологических данных и определяли состав отходящих газов. На основании балансовых показателей оценивали эффективность дожига (табл. 1).

В табл. 1 указаны следующие показатели: S_a — количество диоксида серы после камеры дожига; S_b — содержание серы в пыли; $S_{ш}$ — доля серы в шихтовых материалах; K_b — количество кислоро-

да после камеры дожига; K_d — количество кислорода, поступающего в камеру дожига.

В целях определения эффективности дожига фиксировали параметры дутья кислорода и газа на фурменных рядах печи. Подача кислорода на дожигание осуществлялась с расходом не более 2500 н.м³/ч (38 н.м³/т загрузки). Параметры работы определяли по показаниям измерительных приборов. Для полноценного анализа использовали данные, представленные в рапортах информационной системы по часовым и сменным показателям работы печи. Учитывали информацию по составу штейна, шлака, пыли. Анализировали состав отходящих газов.

Результаты и их обсуждение

В исследуемом процессе движения газов, несмотря на наличие термических и газодинамических неоднородностей, рассматривали особенности эксплуатации камеры дожига и динамического воздействия струй, истекающих из фурм печи. В результате изучены различные эксплуатационные варианты работы печи и камеры дожига, найдены режимы оптимального окисления, пути повышения эффективности снижения настылеобразования. Схематичное представление фурменного ряда изображено на рис. 1.

В процессе испытаний давление кислорода на фурму регулировали запорно-регулирующей арматурой, фиксируя при этом показываемое значение на установленном манометре, а также расход по показаниям информационной системы. Полученные характеристики представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Полученные и представленные характеристики фурм позволяют выставлять расход кислорода через каждую фурму индивидуально в различных

Таблица 1. Оценка полноты сжигания
Table 1. Combustion efficiency assessment

Режим	$S_{ш}$	S_a	S_b	K_b	K_d	Эффект
Базовый	const	↑	↓	↓	↓	
1	const	↑	↓	↑	↑	+
2	const	↓	↑	↓	↓	-
3	const	↑	↓	↓	↓	+
4	const	↓	↑	↑	↓	-

Примечание. ↑ – увеличение, ↓ – уменьшение, ↑ – базовые значения, «+» или «-» – достижение эффективности дожига.



Рис. 1. Фурмы камеры дожига

Fig. 1. Afterburning chamber tuyeres

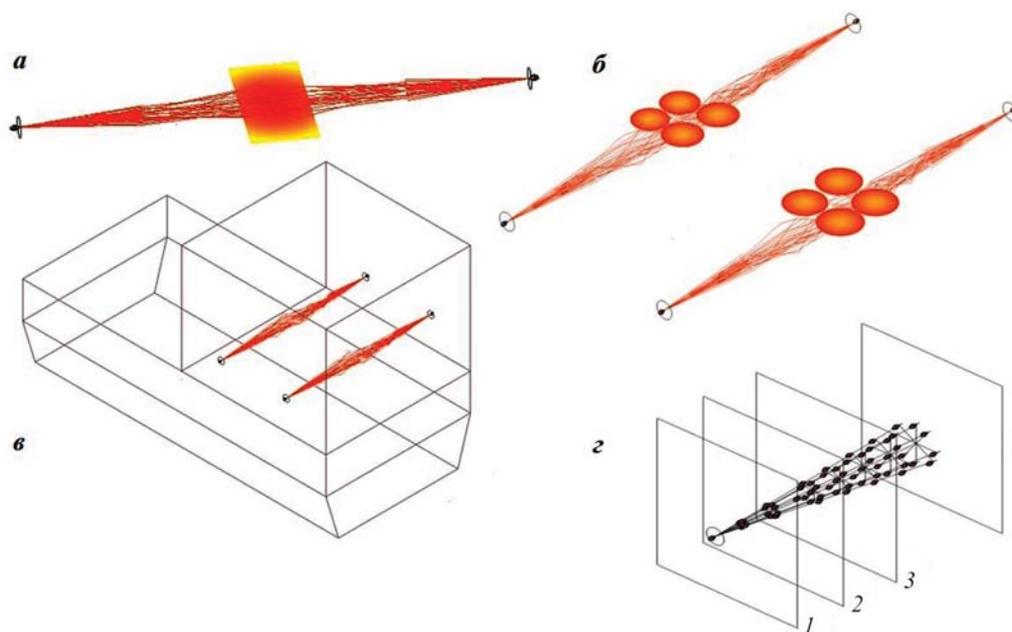


Рис. 3. Структуры вихревого соударения

a – термическая область вихревого соударения; *б* – термическая структура вихревого соударения; *в* – свободные турбулентные струи в пространстве камеры дожигания; *г* – участки свободной турбулентной струи: ламинарный (1), переходной (2) и свободный турбулентный (3)

Fig. 3. Vortex collision structures

a – thermal zone of vortex collision; *б* – thermal structure of vortex collision; *в* – free turbulent jets in the afterburning chamber space; *г* – sections of a free turbulent jet: laminar (1), transitional (2), fully turbulent (3)

аналогичны, а зона ламинарного течения переходит в турбулентную [13–15]. На рис. 3 при относительно одинаковых скоростях встречных соударяющихся струй представлены структуры вихревого соударения.

В любом случае из-за особенностей движения уходящих газов и неравномерности, зависящей от подключения фурменных рядов печи и ее геометрии, моделирование струйного потока в камере дожигания будет представлять определенный частный случай [16–26].

Величину концентраций тепловой энергии в областях взаимодействия струйных потоков считали как для процессов окисления серы, так и для сжигания природного газа. При этом принимали, что число Маха для струй в процессе окисления серы не превышает значения 0,52.

Расчетные поверхностные участки определяли для областей соударения струй и струйного потока. В границах поверхностной зоны взаимодействия строили фигуру, ось которой совпадала с осью рассматриваемых областей. Используя полиномиальное распределение, предполагали, что в поверхностной зоне взаимодействия вероятно сжигается определенное количество серы.

В результате получили следующие объемные

теплонапряжения: 500–1500 кВт — для процессов окисления, 1100–2200 кВт — для сжигания природного газа. Значения по нормативному теплонапряжению в этих процессах принимали для объемного пространства камеры дожигания, фактическую теплонапряженность определяли на основании построенных поверхностных зон взаимодействия. Полученные результаты сведены в табл. 3.

На рис. 4 предложены примеры представления векторов скоростей в объемных разрезах печи вблизи осевого сечения расплава и камеры дожигания.

Таблица 3. Оценка концентраций тепловой энергии

Table. 3. Assessment of thermal energy concentrations

Процесс	Теплонапряженность, кВт/м ³		Коэффициент локальной теплонапряженности [26]
	нормативная	фактическая	
Окисление серы	40	1500	37
Сжигание природного газа	65	2200	34

Как видно, характер газовых потоков печных газов в трехмерном представлении включает многообразие зон циркуляции. Перестройка скорости приводит к тому, что в области взаимодействия струя с наиболее высоким импульсом и большей скоростью истечения перестраивает встречную струю. Происходит смещение, начиная с турбулентного пограничного слоя, возникает струйное разделение. Потоки, огибающие перестроенную струю, получают турбулентные свойства и менее низкую скорость, векторно-направленную к границам пространства камеры дожигания. Учитывая динамику встречных струй, можно говорить о том, что изменение скоростных характеристик не толь-

ко будет приводить к изменению зоны теплового взаимодействия, но и окажет влияние на поток уходящих газов. Установлено, что строение зоны соударения зависит от конструктивно-режимного параметра крутки струйного потока [26; 27].

Понимание работы встречных соударяющихся струй возможно использовать в рамках чисток и предотвращения активного настылеобразования, а также оптимизации процессов окисления серы. Параметры отходящих газов представлены в табл. 4.

Наблюдения показывают, что скорость зарастания фурм зависит от внешней среды, давления дутья, а также направления движения и состава

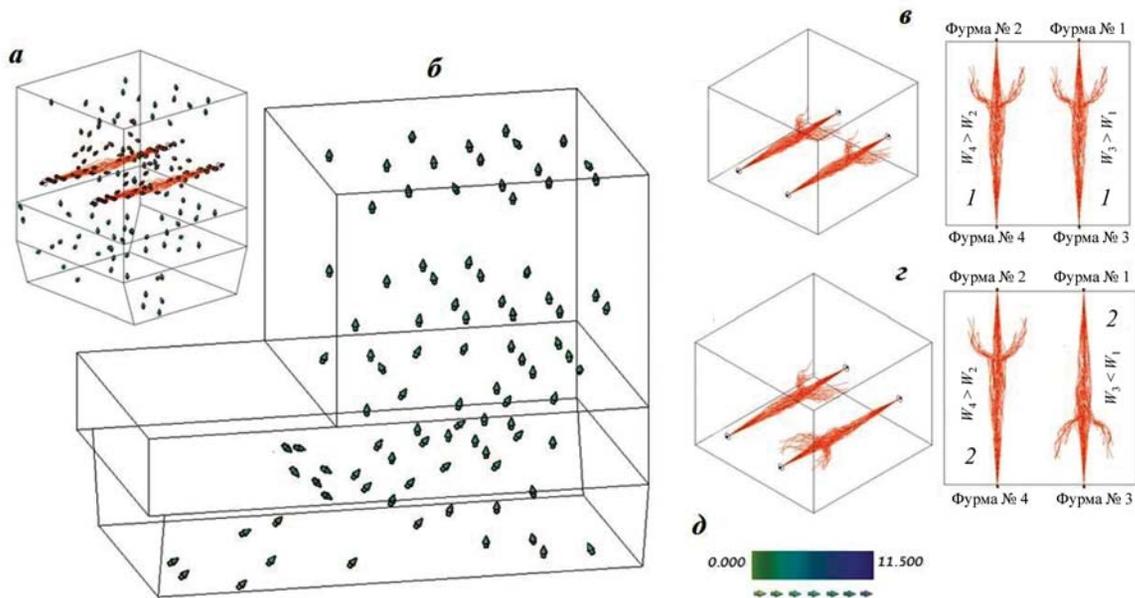


Рис. 4. Движение газов и струйный поток

a – струйный поток и движение уходящих газов; *б* – движение расплавных газов; *в, г* – формирование структур соударения на разных струйных скоростях: *1, 2* – варианты скоростных изменений струй; *д* – шкала скорости расплавных газов, м/с

Fig. 4. Gas flow and jet stream

a – jet streams and off-gas flow; *б* – flow of high-temperature gases; *в, г* – formation of collision structures at different jet velocities: *1, 2* – variations in jet velocity; *д* – velocity scale of high-temperature gases (m/s)

Таблица 4. Параметры отходящих газов

Table. 4. Off-gas parameters

Наименование газа	Плотность газов, кг/н.м ³	Массовая доля, кг/кг	Объемная доля, н.м ³ /н.м ³
N ₂	1,25	0,0483	0,0746
CO	1,25	–	–
CO ₂	1,963	0,0768	0,0755
SO ₂	2,855	0,07087	0,479
H ₂ O	0,863	0,139	0,334
O ₂	1,427	0,027	0,0365

Примечание. Температура отходящих газов 1250 °С.

частиц отходящих газов. Отбор пыли производили на нескольких участках газового тракта: котел-утилизатор, башня охлаждения, электрофильтр. Результаты измерения состава пыли представлены в табл. 5.

Сравнительный анализ содержания серы в пыли и шихте на разных режимах работы камеры дожигаания представлен на рис. 5.

В результате проведенных испытаний выявлено, что регулирование процесса дожигаания серы возможно осуществлять как количественным методом, так и качественным. Повышение поступления кислорода в камеру дожигаания, до определенных пределов, увеличивает содержание диоксида серы в отходящих газах и уменьшает количество массовой доли серы в пыли.

С помощью компьютерного моделирования визуализированы различные случаи настылеобразования на одной из стенок камеры дожигаания (рис. 6).

Показанные варианты настылеобразования, происходящие в процессе эксплуатации в результате спекания частиц пыли отходящих газов, влияют на работу дутьевых фурм. Заращение фурменных участков выявляют изменением давления дутья или в процессе прочистки фурм, а также визуально через открытые «ложные окна».

В процессе эксплуатации может наблюдаться самопроизвольная чистка фурм: срыв настыли происходит за счет напора самой струи. Установка одной газовой горелки в фурмы 3-го ряда на данный момент будет основным способом борьбы с настылеобразованием в рабочем пространстве камеры дожигаания. В табл. 6 показано изменение объема рабочего пространства камеры дожигаания при настылеобразовании.

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что объем рабочего пространства камеры дожигаания в значительной степени может уменьшаться ввиду периметрального образования настыли. Это будет приводить к изменениям траектории движения частиц отходящих газов, а также к отклонениям динамического сопротивления в ходе удаления газов, снижению эффективности окисления серы.

В целях определения наиболее эффективной эксплуатационной работы камеры дожигаания при определении оптимального расхода кислорода, проходящего через ее фурмы, построены расчетных схем и подборе соотношения расходов газов проработаны несколько существующих и перспективных режимов работы камеры. В результате найден оптимальный вариант для существующей

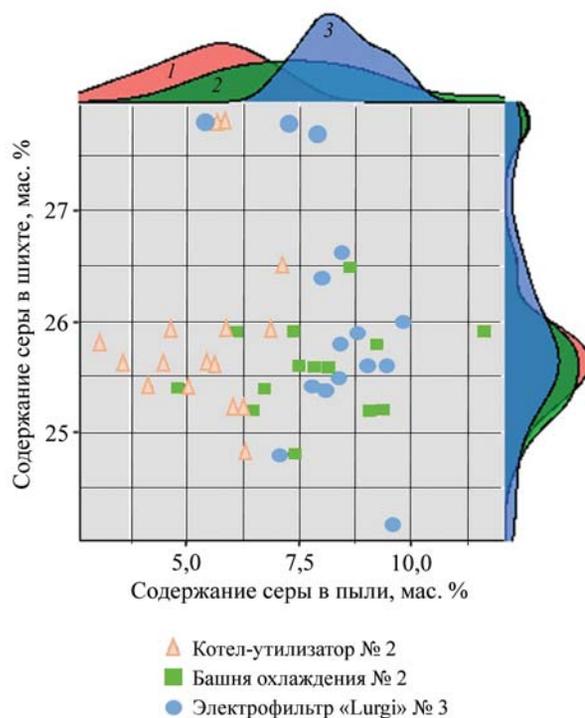


Рис. 5. Содержание серы в пыли и шихте на разных режимах работы камеры дожигаания 1–3 – оценка плотности распределения содержания серы 1 – котел-утилизатор № 2; 2 – башня охлаждения № 2; 3 – электрофильтр «Lurgi» № 3

Fig. 5. Sulfur content in dust and charge under different operating modes of the afterburning chamber 1–3 – sulfur content density distribution assessment 1 – waste heat boiler No. 2; 2 – cooling tower No. 2; 3 – electrostatic precipitator “Lurgi” No. 3

Таблица 5. Состав пыли, мас. %

Table. 5. Dust composition, wt. %

Участок	Cu	S	Pb	Zn	Прочее
Башня охлаждения № 2	19,45	5,45	3,69	3,28	68,13
Котел-утилизатор № 2	18,78	7,61	4,29	3,31	66,01
Электрофильтр «Lurgi» № 3	14,84	8,43	6,93	4,65	65,15

Таблица 6. Периметральное образование настыли

Table. 6. Perimetric formation

Вариант	Объем рабочего пространства, м ³	Настыль стенки, м
1	55–59	0,1–0,2
2	49–53	0,25–0,35
3	37,5–43,0	0,50–0,65
4	34,0–37,6	0,65–0,75

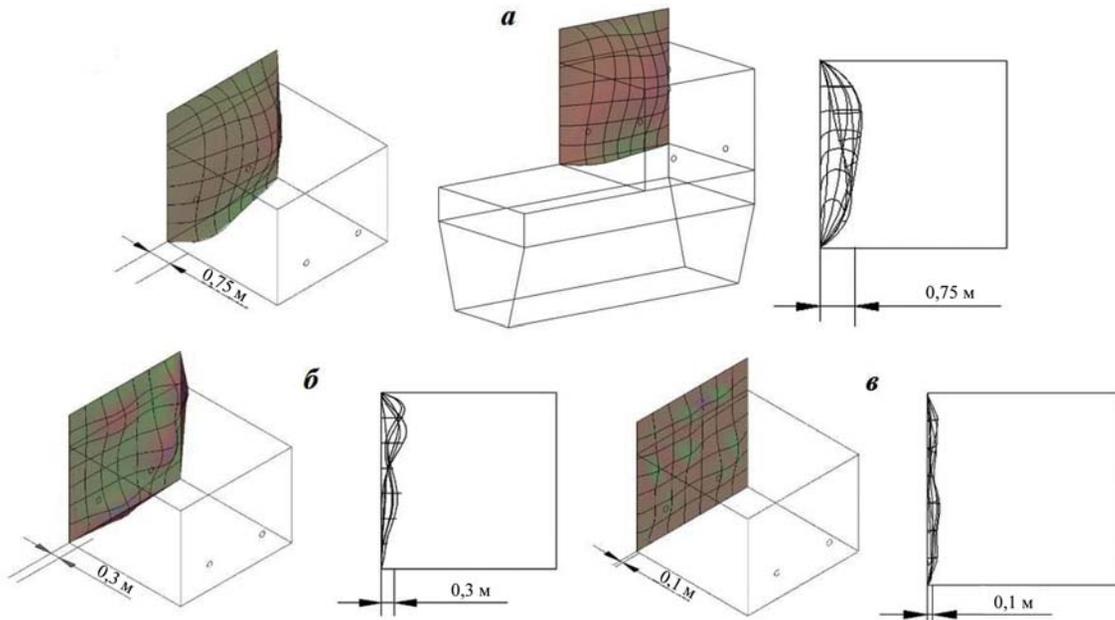


Рис. 6. Варианты настылеобразования
Толщина настыли, м: *а* – 0,75; *б* – 0,3; *в* – 0,1

Fig. 6. Variants of accretion formation
Accretion thickness, m: *a* – 0.75; *b* – 0.3; *v* – 0.1

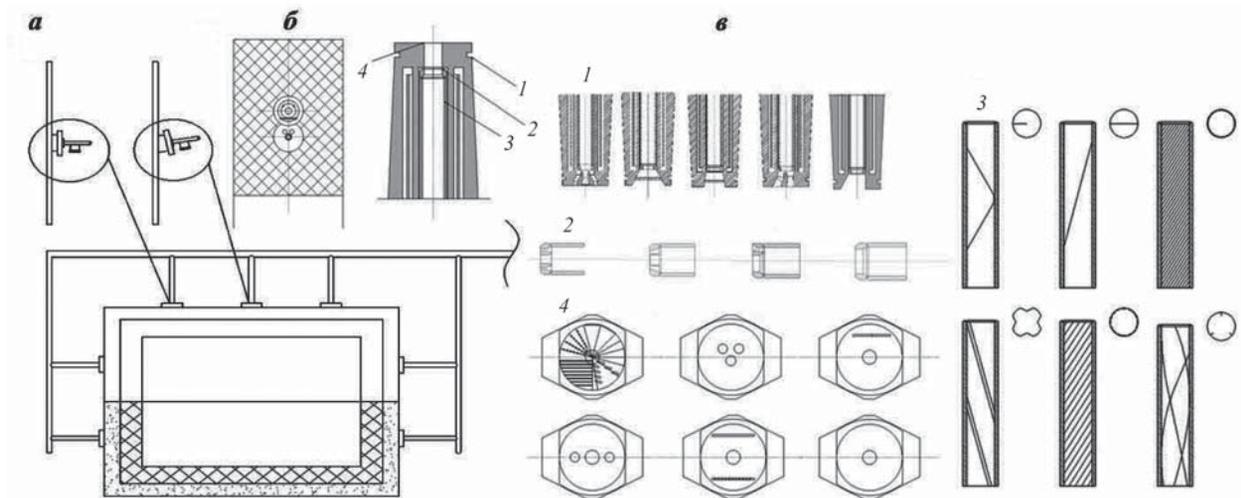


Рис. 7. Перспективные варианты направлений модернизации камеры дожигания [27–30]

а – вариант расположения фурм в камере дожигания; *б* – многоканальная фурма с двумя ярусами сопел; *в* – на участке фурмы варианты модернизации корпуса (*1*), втулки (*2*), вставок-завихрителя (*3*), расщепителя (*4*)

Fig. 7. Prospective options for modernizing the afterburning chamber [27–30]

a – arrangement of tuyeres in the afterburning chamber; *b* – multi-channel tuyere with two tiers of nozzles; *v* – modernization options for tuyere components: casing (*1*), sleeve (*2*), swirl inserts (*3*), and diffuser (*4*)

системы, отвечающий требованиям оптимального дожигания, повышения эффективности использования камеры дожигания, возрастания эффективности окисления серы. Результаты измерений на разных режимах эксплуатационной работы представлены в табл. 7.

Используя полученные результаты, представленные в табл. 7 по составу отходящих газов, можно утверждать, что равномерность оптимального окисления и дожигания серы зависит от струйного воздействия. В связи с этим предложены различные конструктивные варианты модернизации ка-

Таблица 7. Результаты измерений состава отходящих газов (мас. %) после дожигания на разных режимах эксплуатационной работы камеры дожигания

Table. 7. Off-gas composition measurements (wt.%) after afterburning in different operating modes of the afterburning chamber

Номер измерения	Первый режим			Второй режим		
	Количество кислорода, поступающего в камеру дожигания, н.м ³ /ч					
	2300			2500		
	SO ₂	CO ₂	O ₂	SO ₂	CO ₂	O ₂
1	38,0	10,4	4,0	42,4	11,0	4,5
2	40,0	10,0	4,5	41,0	10,5	4,5
3	38,0	10,4	4,6	42,0	11,0	4,5
4	39,8	10,9	4,5	42,4	11,6	5,0
5	38,4	10,4	4,7	43,0	12,0	5,0
	Средние значения					
	38,84	10,42	4,46	42,16	11,22	4,7

меры дожигания, представленные на рис. 7. Для более точного подтверждения эффективности модернизаций необходимо проводить дополнительные моделирования и исследования.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно сложных аэродинамических и термодинамических процессах, происходящих в пространстве камеры дожигания. В работе использованы теории турбулентных струй и физического моделирования. Оптимизировано дутье для различных опытных режимов. Проведены замеры параметров, построены графики аэродинамических характеристик фурм при среднем значении подачи кислорода в пространство камеры дожигания не более 2500 н.м³/ч (38 н.м³/т загрузки шихты). Осуществлены измерения газового анализа. Определен состав пыли на различных участках газового тракта: котел-утилизатор, башня охлаждения, электрофильтр. Предложены различные схемы модернизации камеры дожигания и распределения дутья по фурмам. Установлено, что наилучшая эффективность дожигания серы возможна за счет определенного расхода кислорода на каждую фурму без изменения общего расхода кислорода.

Предложены мероприятия по эффективной эксплуатации и минимизации настылеобразования в камере дожигания печи Ванюкова. В рамках

реализации перспективной автоматической работы рекомендовано организовать информационный учет параметров на каждую фурму (давление/расход), осуществить установку регулирующих клапанов, позволяющих изменять расход дутья на каждую фурму без ручного регулирования, внедрить автоматическую систему управления [31].

В результате ожидаемый эффект от внедрения предложенных мероприятий и рекомендаций — это улучшение энергетической составляющей и эксплуатационной безопасности, рост производительности труда и качества управления технологическим процессом.

Список литературы/References

1. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Плазменные агрегаты: теплотехника, управление и экология. М.: Теплотехник, 2005. 912 с.
2. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование. М.: Теплотехник, 2004. 832 с.
3. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П., Жуков В.П., Елисеев Е.И. Процессы и аппараты цветной металлургии. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2005. 700 с.
4. Сборщиков Г.С., Володин А.М., Валавин В.С. Свободная конвекция расплава в печи с барботажным слоем при его продувке через боковую фурму, установленную под уровнем слоя. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015;(2):58—68.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-2-58-68>
5. Sborshchikov G.S., Volodin A.M., Valavin V.S. Free convection of the melt in the furnace with a bubble layer during its blowing through a side tuyere established under the layer level. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2015;(2):58—68. (In Russ.).
6. Гофман Г.О. Металлургия меди. Свердловск: ГНТИ, 1934. 475 с.
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. 408 с.
8. Vaisburd S., Berner A., Brandon D.G., Kozhakhmetov S., Kenzhaliyev E., Zhalelev R. Slags & mattes in Vanyukov's process for the extraction of copper. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2002;(33):551—559.
<https://doi.org/10.1007/s11663-002-0034-1>
9. Zhang H.L., Zhou C.Q., Bing W.U., Chen Y.M. Numerical simulation of multiphase flow in a Vanyukov furnace. *Journal of Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2015;(115):457—463.
10. Ануфриев В.П., Лисиенко В.Г., Чесноков Ю.Н.,

- Лаптева А.В. Возможности реализации углеродной политики в российских регионах. В сб: *Материалы XII Международной конференции «Российские регионы в фокусе перемен»* (16–18 ноября 2017 г.). Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2018. Ч. 2. С. 536–550.
10. Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.
 11. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
 12. Баскаков А.П., Берг Б.В., Витт О.К., Филипповский Н.Ф. Теплотехника. М.: Энергоатомиздат, 1991. 224 с.
 13. Абрамович Г.Н., Гиршович Т.А., Крашенинников С.Ю., Секундов А.Н., Смирнова И.П. Теория турбулентных струй. М.: Наука, 1984. 710 с.
 14. Colagrossi A., Marrone S., Colagrossi P., Le Touze D. Da Vinci's observation of turbulence: A French-Italian study aiming at numerically reproducing the physics behind one of his drawings, 500 years later. *Physics of Fluids*. 2021;(33):1–16. <https://doi.org/10.1063/5.0070984>
 15. Проданов С.А., Воронов Г.В. Особенности движения газовой среды в надфурменной зоне печи Ванюкова. В сб. докл.: *Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых* (12–13 мая 2016 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2016. С. 91–98.
 16. Oliver T. Schmidt, Aaron Towne, Georgios Rigas, Tim Colonius, Guillaume A. Bres. Spectral analysis of jet turbulence. *Journal of Fluid Mechanics*. 2017;(855): 953–982. <https://doi.org/10.1017/jfm.2018.675>
 17. Khansa Mahjoub Mohammed Merghani. Experimental study of a human-like exhaled airflow configuration and droplets dynamics in indoor environment. Paris: Universite Paris-EstCreteilVal-de-Marne, 2021. 183 p. <https://theses.hal.science/tel-04022879>
 18. Barois T., Viggiano B., Basset T., Cal R.B., Volk R. Compensation of seeding bias for particle tracking velocimetry in turbulent flows. *Physical Review Fluids*. 2023;(8):1–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.8.074603>
 19. Viggiano B., Basset T., Bourgoin M., Cal R.B., Chevillard L., Meneveau Ch., Volk R. Lagrangian modeling of a nonhomogeneous turbulent shear flow: Molding homogeneous and isotropic trajectories into a jet. *Physical Review Fluids*. 2024;(9):1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.9.044604>
 20. Xincheng Zhang, Zhen Zhang, Alfonso Chinnici, Zhiwei Sun, Javen Qinfeng Shi, Graham J. Nathan, Rey C. Chin. Physics-informed data-driven unsteady Reynolds-averaged Navier–Stokes turbulence modeling for particle-laden jet flows. *Physical Review Fluids*. 2024;(36):1–23. <https://doi.org/10.1063/5.0206090>
 21. Timothy C.W. Lau, Graham J. Nathan. Influence of Stokes number on the velocity and concentration distributions in particle-laden jets. *Journal of Fluid Mechanics*. 2014;(757):432–457. <https://doi.org/10.1017/jfm.2014.496>
 22. Aitor Amatriain, Corrado Gargiulo, Gonzalo Rubio. Generalized wall-modeled large eddy simulation model for industrial applications. *Physics of Fluids*. 2024;(36): 1–21. <https://doi.org/10.1063/5.0180690>
 23. Jonathan B. Freund. Nozzles, turbulence, and jet noise prediction. *Journal of Fluid Mechanics*. 2019;(860):1–4. <https://doi.org/10.1017/jfm.2018.823>
 24. Muppidi S., Mahesh K., Direct numerical simulation of round turbulent jets in crossflow. *Journal of Fluid Mechanics*. 2007;(574):59–84. <https://doi.org/10.1017/S0022112006004034>
 25. Yu Zhou, Dewei Fan, Bingfu Zhang, Ruiying Li, Bernd R. Noack Artificial intelligence control of a turbulent jet. *Journal of Fluid Mechanics*. 2020;(897): 1–46. <https://doi.org/10.1017/jfm.2020.392>
 26. Худяков П.Ю. Газодинамика и теплообмен при соударении прямоточных газовых струй: Автореф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2013.
 27. Phoebe Kuhn. Linear modeling of coherent structures in the self-similar region of a round turbulent jet: Diss. ... Dr. Eng. Berlin: Technischen Universität Berlin, 2023. <https://doi.org/10.14279/depositonce-18798>
 28. Велькин В.И., Школьный А.В., Кириллов М.П., Ачкеев М.В., Гурин А.А. Завихритель: Патент 2321779 (РФ). 2006.
 29. Francis B.J., Joubert H., Bakker M.L., Nikolic S., Gwynn-Jones S. Lance for use in a top submerged lance furnace. WO 2017/195105. 2017.
 30. Шатохин И.М., Кузьмин А.Л. Способ циркуляционного вакуумирования жидкого металла, система и устройства для его осуществления: Патент 2213147 (РФ). 2003.
 31. Земцов Г.А., Пучков А.Е., Фролов Л.И. Фурма: Патент 2355779 (РФ). 2009.

Информация об авторах

Владимир Андреевич Кирсанов – советник ген. директора по инжинирингу Уральского научно-исследовательского и проектного института обогащения и механической обработки полезных ископаемых (АО «Уралмеханобр»).

E-mail: Kirsanov_VA@umbr.ru

Юрий Федорович Побережный – начальник бюро инжиниринга и инноваций АО «Уралмеханобр».

E-mail: Poberezhny_YF@umbr.ru

Николай Григорьевич Михайлов – вед. инженер отдела технологического аудита АО «Уралмеханобр».

<https://orcid.org/0009-0006-2019-019X>

E-mail: Mikhaylov_NG@umbr.ru

Максим Михайлович Сладков – гл. инженер Среднеуральского медеплавильного завода (АО «СУМЗ»).

E-mail: M.Sladkov@sumz.umn.ru

Сергей Николаевич Готенко – начальник технического управления АО «СУМЗ».

E-mail: S.Gotenko@sumz.umn.ru

Information about the authors

Vladimir A. Kirsanov – Advisor to the General Director for Engineering, Ural Research and Design Institute of Mining Processing, Metallurgy, Chemistry, Standardization (JSC “Uralmekhanobr”).

E-mail: Kirsanov_VA@umbr.ru

Yuri F. Poberezhny – Head of the Bureau of Engineering and Innovation, JSC “Uralmekhanobr”.

E-mail: Poberezhny_YF@umbr.ru

Nikolai G. Mikhailov – Leading Engineer of the Technological Audit Department, JSC “Uralmekhanobr”.

<https://orcid.org/0009-0006-2019-019X>

E-mail: Mikhaylov_NG@umbr.ru

Maxim M. Sladkov – Chief Engineer of the Sredneursky Copper Smeltery (JSC “SUMZ”).

E-mail: M.Sladkov@sumz.umn.ru

Sergey N. Gotenko – Head of the Technical Department, JSC “SUMZ”.

E-mail: S.Gotenko@sumz.umn.ru

Вклад авторов

В.А. Кирсанов – общее руководство, редактирование текста статьи.

Ю.Ф. Побережный – участие в обсуждении результатов.

Н.Г. Михайлов – обработка результатов исследования, подготовка статьи.

М.М. Сладков – ресурсное обеспечение исследования.

С.Н. Готенко – ресурсное обеспечение исследования.

Contribution of the authors

V.A. Kirsanov – general supervision, editing of the article.

Yu.F. Poberezhny – participation in the discussion of results.

N.G. Mikhailov – data processing and preparation of the article.

M.M. Sladkov – resource support for the research.

S.N. Gotenko – resource support for the research.

Статья поступила в редакцию 21.05.2024, доработана 29.10.2024, подписана в печать 31.10.2024

The article was submitted 21.05.2024, revised 29.10.2024, accepted for publication 31.10.2024