Подписные индексы:

70382 — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать" 38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"



Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. Nº 6

۲



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

Proceedings of Higher Schools Non-Ferrous Metallurgy Scientific and Technical Journal No. 6. 2015

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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



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

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: http://link.springer.com/journal/11981

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://cvmet.misis.ru http://www.nmt.misis.ru

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс» Агентство «Роспечать» – индекс 70382 Объединенный каталог «Пресса России» – индекс 38610

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

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

Формат 60×88 ¼/8. Печ. л. 9

Сдано в набор 16.11.2015 г. Подписано в печать 14.12.2015 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г. Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ЗАО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2015 г.

Учредители

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

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

ЗАО «Калвис» (издатель)

Юридический адрес: 119034, Москва, ул. Пречистенка, 37, стр. 2 Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119034, Москва, а/я 48 для ЗАО «Калвис» http://www.kalvis.ru

Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. – докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ) (г. Владикавказ) Арутюнов В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Галкин С.П. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СГАУ (г. Самара) Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Денисов В.М. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск) **Дробот Д.В.** – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург) Золоторевский В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Ильин А.А. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва) Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Мальцев В.В. - канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Медведев А.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИрГТУ (г. Иркутск) Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск) Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Салихов З.Г. – докт. техн. наук, проф., ИПУ РАН (г. Москва) Сборщиков Г.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., НМСУ «Горный» (г. Санкт-Петербург) Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Федоров А.Н. – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Чекмарев А.М. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ (г. Москва) Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Louzguine D.V. - Prof., Dr., Tohoku Univ. (Japan) McCloskey J.W. - Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech. (USA) Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim (Norway) Sadoway D. – Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston (USA) Verhaege M. – Prof., Dr., Univ. of Gent (Belgium) Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield (United Kingdom) Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki (Greece)

Izvestiya vuzov TSVETNAYA METALLURGIYA

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



Scientific and Technical Journal Founded in 1958 6 numbers per year

Proceedings of Higher Schools. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index), VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address http://link.springer.com/journal/11981

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

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

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: http://cvmet.misis.ru http://www.nmt.misis.ru

Staff editor Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382) Press of Russia Union Catalog (subscription index 38610)

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

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 9 Signed print 14.12.2015

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997) Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, CJSC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2015

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia Internet address: http://www.misis.ru

CJSC «Kalvis» (Publisher)

Legal address: str. 2, Prechistenka 37, Moscow, 119034 Russia Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia Address for correspondence: p/o box 48, CJSC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia Internet address: http://www.kalvis.ru

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Head of Chair of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Center, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Deputy Editor

Ignatkina V.A. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alkatsev M.I. – Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

Arutyunov V.A. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Chekmarev A.M. – Corresponding Member of the RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Moscow, Russia

Deev V.B. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Denisov V.M. – Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

Fyodorov A.N. - Prof., Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Galkin S.P. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Goryachev B.E. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Grechnikov F.V. – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Samara State Aerospace University, Russia

Ilyin A.A. – Academician of the RAS, «MATI» – Russian State Technological University, Moscow, Russia Lebedev V.A. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Louzguine D.V. – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

Mal'tsev V.V. - Cand. Sci., National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Mamyachenkov S.V. – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

McCloskey J.W. – Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA Medvedev A.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Naboichenko S.S. – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Nemchinova N.V. – Prof., Dr. Sci., National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia Oye H.A. – Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

Polyakov P.V. – Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Richkov V.N. - Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston, USA

Salikhov Z.G. – Prof., Dr. Sci., V.A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Sborshchikov G.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Shtansky D.V. – Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. – Prof., Dr. Sci., National Mineral Resources University (University of Mines), St. Petersburg, Russia

Strizhko L.S. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Verhaege M. - Prof., Dr., Univ. of Gent, Belgium

Vol'dman G.M. – Prof., Dr. Sci., Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow Yerokhin A.L. – Prof., Dr., Univ. of Sheffield, United Kingdom

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

Zolotorevskii V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia Zouboulis A.I. – Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Металлургия цветных металлов

- 4 Каримов К.А., Набойченко С.С., Неустроев В.И. Автоклавное выщелачивание медных мышьяксодержащих штейнов растворами сульфата меди
- 10 Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. Термодинамические функции образования твердой фазы в системе Fe(II))/Ni(II) – дибутилдитиофосфат аммония – диизооктилдитиофосфат аммония
- 15 Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Тарасов В.П. Термодинамические исследования и обоснование алюминотермического способа получения кальция

Обработка металлов давлением

- 23 Аборкин А.В., Елкин А.И., Бабин Д.М. Особенности изменения энергосиловых параметров, температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании некомпактного алюминиевого материала
- 30 Лехов О.С., Лисин И.В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для производства биметаллических полос
- 36 Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Оглодков М.С. Влияние режимов изготовления листов из сплава В-1461 на кристаллографию структуры и анизотропию свойств

Металловедение и термическая обработка

43 Лузгин Д.В., Полькин В.И. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

53 Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А.

Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе MAX-фазы Ti₂AIC методом CBC-прессования

63 Гостищев В.В., Астапов И.А., Меднева А.В., Хосен Ри, Химухин С.Н. Получение легированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов

Информационные сообщения

70 Рецензия на книгу Е.А. Козловского «Минерально-сырьевые ресурсы в экономике мира и России»

CONTENTS

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Karimov K.A., Naboichenko S.S., Neustroev V.I. Pressure leaching of copper arsenic-containing mattes with copper sulfate solutions
- 10 Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Thermodynamic functions for the formation of the solid phase in the Fe(II)/Ni(II) – ammonium dibutyldithiophosphate – ammonium diisooctyldithiophosphate
- **15 Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P.** Thermodynamic investigations and substantiation of the aluminothermic fabrication method of calcium

Pressure Treatment of Metals

23 Aborkin A.V., Elkin A.I., Babin D.M.

Features of the variation of energy-power parameters, temperature, and hydrostatic pressure under continuous extrusion of a noncompact aluminum material

30 Lekhov O.S., Lisin I.V.

An installation for the combined continuous casting and deformation for the production of bimetallic strips

36 Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Oglodkov M.S. The influence of fabrication modes of sheets of V-1461 alloy on the structure crystallography and anisotropy of properties

Physical Metallurgy and Heat Treatment

43 Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Bulk metallic glasses: fabrication, structure and structural changes under heating

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

53 Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A.

Fabrication of aluminum – ceramic skeleton composites based on the $\rm Ti_2AIC$ MAX phase by SHS compaction

63 Gostishchev V.V., Astapov I.A., Medneva A.V., Hosen Ri, Khimukhin S.N. Fabrication of alloyed aluminum nickelides by metallothermy of metals oxides

Information

70 Book Review E.A. Kozlowskii «Mineral Resources in the World and Russian Economies» УДК 669.2/83:66.046

АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ШТЕЙНОВ РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТА МЕДИ

© 2015 г. К.А. Каримов, С.С. Набойченко, В.И. Неустроев

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

Статья поступила в редакцию 25.04.15 г., доработана 30.06.15 г., подписана в печать 06.07.15 г.

Показана актуальность совершенствования технологии переработки сложного полиметаллического сырья, содержащего значительные количества токсичных примесей – мышьяка и свинца. Обсуждаются результаты по автоклавному выщелачиванию растворами сульфата меди штейнов, полученных после восстановительной плавки пылей ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ), содержащих наряду с медью значительное количество свинца и мышьяка. По данным рентгенофазового анализа образцов штейнов в них выявлены фазы сульфидов (PbS, PbS·As₂S₃, Cu₂S, FeS, (Zn,Fe)S) и арсенидов (FeAs₂, Cu₃As, FeAs, Cu_{0.85}As_{0.15}), а также включения металлической меди. Установлены оптимальные параметры выщелачивания штейнов растворами сульфата меди: температура 150–180 °С, кислотность от 5 до 30 г/дм³, концентрация меди 14– 32 г/дм³, что позволило извлечь в раствор 85 % As, а медь и свинец при этом оставались в кеке.

Ключевые слова: полиметаллическое сырье, плавка, штейн, автоклавное выщелачивание, медь, свинец, мышьяк, извлечение.

Каримов К.А. – аспирант, вед. инженер кафедры металлургии тяжелых и цветных металлов УрФУ

(620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Набойченко С.С. – чл.-кор. РАН, докт. техн. наук, проф., заведующий той же кафедрой. E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru. **Неустроев В.И.** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: neustrpoev1948@mail.ru.

Для цитирования: Каримов К.А., Набойченко С.С., Неустроев В.И. Автоклавное выщелачивание медных мышьяксодержащих штейнов растворами сульфата меди // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 4–9. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-4-9.

Karimov K.A., Naboichenko S.S., Neustroev V.I.

Pressure leaching of copper arsenic-containing mattes with copper sulfate solutions

The topicality is shown to improve the processing technology of complex polymetallic raw material containing a considerable amount of toxic impurities of arsenic and lead. Results on pressure leaching the mattes acquired after reduction smelting the dusts of OAO Sredneural'skii Copper Smeltery (SUMZ) by solutions of copper sulfate are discussed. These mattes contain a considerable amount of lead and arsenic. According to the data of X-ray phase analysis of matte samples, phases of sulfides (PbS, PbS·As₂S₃, Cu₂S, FeS, and (Zn,Fe)S) and arsenides (FeAs₂, Cu₃As, FeAs, and Cu_{0,85}As_{0,15}), as well as inclusions of metallic copper, are revealed in them. Optimal parameters of matte leaching by copper sulfate solutions are the temperature of 150–180 °C, acidity from 5 to 30 g/dm³, and copper concentration of 14-32 g/dm³. This process made it possible to extract 85 % As into the solution, while copper and lead remained in the cake in this case.

Keywords: polymetallic raw material, smelting, matte, pressure leaching, copper, lead, arsenic, recovery.

Karimov K.A. – Post-graduate Student, Principal Engineer, Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Naboichenko S.S. – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», UrFU. E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Neustroev V.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department «Metallurgy and heavy non-ferrous metals», UrFU. E-mail: neustrpoev1948@mail.ru.

Citation: *Karimov K.A., Naboichenko S.S., Neustroev V.I.* Avtoklavnoe vyshchelachivanie mednykh mysh'yaksoderzhashchikh shteinov rastvorami sul'fata medi. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 4–9. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-4-9.

Введение

При плавке полиметаллического сырья [1] до 95—96 мас.% Аѕ переходит в возгоны, пыль и отходящие газы. Улавливаемые пыли электрофильтров ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) [2, 3] содержат, мас.%: 10,3 Cu, 11,7 Zn, 11,8 Pb, 13,3 Fe, 9,00 S и 5,81 As, и их возврат на плавку приведет к загрязнению черновой меди мышьяком и свинцом. Авторами [4, 5] предложено тонкие пыли и подобные оборотные полупродукты выводить из оборота и подвергать их восстановительной плавке в шахтной (ШП) и рудно-термической (РТП) печах с получением полиметаллического штейна, содержащего, мас.%: 30—40 Cu, 2—5 Zn, 14—23 Pb, 7— 20 Fe, 15 S и 4—5 As. Для исключения накопления в обороте мышьяка и свинца в работе [6] предложено получаемые штейны перерабатывать по автоклавной технологии.

Цель данной работы — изучить влияние технологических параметров (температура, начальная концентрация кислоты и содержание меди, продолжительность процесса) и оптимизировать автоклавное выщелачивание мышьяка из штейнов ШП и РТП.

Материалы и методика эксперимента

Растворы выщелачивания готовили из химически чистых веществ. Автоклавное выщелачивание штейнов, состав которых представлен в таблице, вели в лабораторных условиях. По данным рентгенофазового анализа, в них выявлены фазы сульфидов (PbS, PbS:As₂S₃, Cu₂S, FeS, (Zn,Fe)S) и арсенидов (FeAs₂, Cu₃As, FeAs, Cu_{0,85}As_{0,15}), а также включения металлической меди.

Состав штейнов, мас.%

Штейн	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Au, г/т	Ag, Γ/τ
РТП	40,1	23,0	2,9	7,1	14,6	5,0	18,7	742,5
ШП	30,2	11,0	1,7	23,3	13,6	5,0	38,4	1051,3

Штейны РТП и ШП измельчались в шаровой мельнице сухого помола до крупности —74 мкм. Для экспериментов использовался титановый автоклав объемом 1 дм³. Скорость вращения мешалки составляла 1000 об/мин, что исключало диффузионные затруднения. Температура в автоклаве поддерживалась терморегулирующим устройством. После окончания опыта и быстрого охлаждения автоклава холодной водой до 50—60 °С твердая фаза отделялась под вакуумом на воронке Бюхнера и подвергалась промывке горячей дистиллированной водой с последующей сушкой при температуре 100 °С до постоянной массы. Из фильтратов и сухого кека формировали пробы для химических анализов.

Полученные результаты экспериментов обраба-

тывались с помощью программного продукта Statgraphics. Отобранные кеки изучались с помощью рентгенофазового анализа.

Результаты и их обсуждение

В работе [6] нами исследован вариант автоклавного выщелачивания в растворах кислоты. Было установлено, что при температуре t = 180 °C, исходной концентрации кислоты $[H_2SO_4]_0 = 64 \text{ г/дм}^3$, мольном отношении реального количества сульфат-иона (при условии количественного окисления серы штейна до SO₄²⁻) к стехиометрически необходимому для извлечения меди штейна $Q_{\rm p}/Q_{\rm T}$ = = 1,35, давлении кислорода $P_{O_2} = 0,4$ МПа и продолжительности $\tau = 4$ ч извлекается 94,2 % меди, а мышьяк, железо и свинец остаются в кеке. Однако этим способом не удается перерабатывать штейны с высоким содержанием железа, а полученные кеки содержат до 7 % As [6, 7], что усложняет их переработку традиционными методами [8], поэтому нами испытано солевое автоклавное выщелачивание растворами сульфата меди.

Исследовали вариант выщелачивания штейнов, основанный на механизме обменных реакций, развивающихся при t > 150 °C [9—11]:

$$CuSO_4 + MeS = CuS + MeSO_4$$
,

где Me – Fe, Zn, Pb.

Поисковые опыты проводили при следующих условиях: плотность пульпы \mathcal{M} : T = 12 : 1; t = 180 °C; $[H_2SO_4]_0 = 5 \div 30 \text{ г/дм}^3$ (для исключения гидратообразования); $[Cu]_0 = 14 \div 32 \text{ г/дм}^3$ (мольный расход меди Cu/(Zn + Fe + As + Pb) = 1,1); $\tau = 120$ мин. Обработка штейнов растворами сульфата меди в указанном режиме позволила извлечь до 93 % мышьяка и железа; при этом кеки содержали, мас.%: 0,7—1,0 As, 0,6 Fe, 0,5—1,0 Zn, 47—50 Cu и 20—23 Pb.

Последующие эксперименты были реализованы в соответствии с ортогональной матрицей, позволяющей сделать переменные статистически независимыми друг от друга. Независимые переменные в размерном и безразмерном масштабах варьировали в следующих пределах:

$$8,6 < Cu < 20,2, \quad 3,3 < K < 16,7, \\ 160 < t < 200, \quad 15 < \tau < 45,$$

где Си — концентрация меди в растворе, г/дм³; K — концентрация серной кислоты в растворе, г/дм³; t — температура, °С; τ — время, мин;

Металлургия цветных металлов

 $-1 < X_1 < 1, -1 < X_2 < 1, -1 < X_3 < 1, -1 < X_4 < 1,$

где X_1 — медь, X_2 — кислота, X_3 — температура, X_4 — продолжительность.

Зависимой переменной в размерном масштабе являлась величина As — извлечение мышьяка из штейна, мас.%. Во всех экспериментах отношение Ж : T = 12 : 1 было постоянным.

При обработке результатов были получены следующие регрессионные модели в безразмерном и размерном масштабах, адекватные экспериментальным данным при уровне значимости 0,05:

$$As = 85,0266 + 9,28X_1 - 3,67X_2 + 15,95X_3 - -1,62X_4 - 7,80X_1^2 + 2,43X_1X_2 - 2,17X_1X_3 + 2,59X_1X_4 - 1,23X_2^2 + 1,11663X_2X_3 + 0,07X_2X_4 - -15,83X_3^2 - 0,81X_3X_4 - 5,71X_4^2,$$
(1)

$$As = -1454,83 + 10,11Cu - 2,43K + 15,31t + -10,11Cu - 2,43K +$$

+
$$1,47\tau - 0,23Cu^2 + 0,063CuK - 0,019Cut +$$

+ $0,03Cu\tau - 0,03K^2 + 0,01Kt + 0,0007K\tau -$
 $- 0,04t^2 - 0,003t\tau - 0,02\tau^2.$ (2)

Коэффициент детерминации оказался равным $R^2 = 0,948$, а коэффициент множественной корреляции — достаточно высоким $R = \sqrt{R^2} = 0,974$.

В соответствии с абсолютными значениями коэффициентов регрессии при переменных X_1-X_4 (в первой степени) их влияние на извлечение мышьяка можно оценить (по убыванию) следующим образом: X_3 , X_1 , X_2 , X_4 , или температура (t), концентрация меди в растворе (Cu), кислотность раствора (K), время (τ). Иначе говоря, в условиях принятых ограничений на независимые переменные наибольшее влияние на извлечение мышьяка при выщелачивании штейна, оказывает температура, а наименьшее — время (рис. 1).

Отрицательное влияние продолжительности процесса, возможно, связано с гидротермальным взаимодействием ионов мышьяка (III), присутствующих в растворе [12], с сульфидами штейна, которые не вскрылись при недостатке меди в растворе. Это взаимодействие может проходить по следующей реакции:

$$3MeS + 2HAsO_2 + 3H_2SO_4 =$$

= $As_2S_3 + 3MeSO_4 + 4H_2O_5$ (3)

где Me – Zn, Fe, Pb.



Рис. 1. Влияние технологических параметров на извлечение мышьяка



Рис. 2. Зависимость извлечения As от концентрации меди и кислоты при t = 180 °C, $\tau = 30$ мин

3D-график для уравнения (2) — зависимости извлечения мышьяка от концентрации меди и кислоты — показан на рис. 2.

Для анализа влияния температуры на выщелачивание мышьяка при постоянной длительности процесса были построены 3 контурных графика (рис. 3). Из рис. 4 видно, что максимальное извлечение мышьяка при t = 150 °C составляет 25 %. При дальнейшем увеличении температуры до 160 °C оно достигает 55 %. При t = 180 °C рост извлечения As замедляется, а свыше 190 °C начинает падать, что, возможно, связано с развитием обменной реакции между мышьяком в растворе и оставшимися сульфидами штейна. С повышением начальной кислотности извлечение As в раствор снижается, а увеличение расхода меди положительно сказывается на выщелачивании мышьяка.

Установлено, что наиболее оптимальным является мольный расход меди Cu/(Zn + Fe + Pb) = $0.9 \div 1.3$ (13—21 г/дм³ Cu). Увеличение температуры выше 180 °С практически не влияет на извлечение As, ко-



Рис. 3. Контурные графики для уравнения регрессии (2) τ = 30 мин; *a* − *t* = 160 °C, *b* − 180 °C, *b* − 200 °C



Рис. 4. Влияние температуры на выщелачивание мышьяка Cu/(Zn + Fe + Pb) = 1, $[H_2SO_4]_0 = 6,7$ г/дм³, $\tau = 30$ мин

торое составило 86,7 %, поэтому оптимальной ее величиной при обработке штейнов растворами сульфата меди является t = 180 °C.

Для анализа влияния продолжительности на



Рис. 5. Контурные графики для уравнения регрессии (2) *t* = 180 °C; *a* – *τ* = 15 мин, *b* – 30 мин, *e* – 45 мин

выщелачивание мышьяка были построены 3 контурных графика для t = 180 °C (рис. 5). Видно, что максимальное извлечение As в раствор за 15 мин составило 80 %. При увеличении τ до 30 мин мышьяк растворяется на 85 %, а за 45 мин его извлечение снова падает до 80 %. То есть наиболее оптимальной является длительность процесса 30 мин. Отметим, что начальная кислотность раствора отрицательно сказывается на извлечении As при любом значении τ .

Таким образом, оптимальными параметрами для выщелачивания мышьяка из штейна являются: Cu/(Zn + Fe + Pb) = 1, $[H_2SO_4]_0 = 6.7 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 30 \text{ мин}$, t = 180 °C. Кек после выщелачивания в таких условиях содержал, мас.%: 1 As, 0,6 Fe, 0,5 Zn, 48,5 Cu и 23 Pb. В раствор помимо мышьяка извлекается 80— 85 % цинка и железа. Полученный раствор содержал, г/дм³: 6 Cu, 3,4 As, 5,4 Fe и 2,2 Zn. Такие растворы можно направлять на осаждение ферроарсенатного кека [13—15]. По данным рентгенофазового анализа в кеке свинец присутствует в виде $PbSO_4$ и PbS, медь — в основном в металлическом виде и Cu_2S , мышьяк — в виде $Cu_3(AsO_4)_2$; также были обнаружены основные сульфаты меди $Cu_3(SO_4)_2(OH)_2$.

Рекомендуемые оптимальные параметры были опробованы на штейне ШП. Опыты проводили при следующих условиях: Cu/(Zn + Fe + Pb) = 1, $[H_2SO_4]_0 = 6,7 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 30 \text{ мин}$, t = 180 °C. При выщелачивании в раствор извлекалось, %: 84—86 As, 80 Fe и 80 Zn. Кеки содержали, мас.%: 0,7 As, 4—5 Fe, 0,5—0,7 Zn, 56 Cu и 11 Pb.

Выводы

1. В ходе исследования выщелачивания штейнов растворами сульфата меди определены оптимальные параметры процесса: Cu/(Zn + Fe + Pb) = 1, $[H_2SO_4]_0 = 6.7$ г/дм³, $\tau = 30$ мин, t = 180 °C. При этом извлечение мышьяка достигает 85—90 %.

2. На основе экспериментальных данных получена адекватная регрессионная модель, позволяющая прогнозировать и управлять процессом автоклавного выщелачивания мышьяка из медных штейнов раствором сульфата меди.

Литература

- Махов И.Э., Михайлов С.В., Шишкина Л.Д. Поведение мышьяка и сурьмы при пирометаллургическом производстве меди. М.: ЦНИИЭИцветмет, 1991. Вып. 2.
- Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
- Selivanov E.N., Skopov G.V., Gulyaeva R.I., Matveev A.V. Material Composition of the dust from the electrostatic precipitators of a vanyukov furnace at the middle ural copper smelter // Metallurgist. 2014. Vol. 58. P. 431–435.
- Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V. Separate processing of vanukov smelting electrofilter dusts and their withdrawal from circulation at sredneuralsky coppersmelter // Tsvetnye Metally (Nonferrous metals). 2013. Is. 8. P. 55–59.
- Skopov G.V., Matveev A.V. Combined processing of polymetallic semifinished products of metallurgical production // Metallurgist. 2011. Vol. 55. P. 596–600.
- Neustroev V.I., Karimov K.A., Naboychenko S.S., Matveev A.V., Skopov G.V. Autoclave leaching of mattes from smelting of intermediate metallurgical products // Tsvetnye Metally (Nonferrous metals). 2013. Is. 8. P. 75–78.

- Gomez M.A., Becze L., Celikin M., Demopoulos G.P. The effect of copper on the precipitation of scorodite (FeAsO₄·2H₂O) under hydrothermal conditions: Evidence for a hydrated copper containing ferric arsenate sulfate—short lived intermediate // J. Colloid Int. Sci. 2011. Vol. 360. P. 508–518.
- William P.E., Michael B.R., Gregory D.F. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil // Environmental Pollution. 2002. Vol. 117. P. 273–279.
- Семенов М.Ю. Сиркис А.Л., Худяков И.Ф. Изучение гидротермального взаимодействия сульфидов меди, никеля и железа с раствором сульфата меди // Цв. металлы. 1984. No. 6. C. 15—17.
- Ivanov B.S., Boduen A.Ya., Yagudina Yu.R., Cheremisina O.V. Conditioning of low grade concentrates produced by autoclave oxidation leaching of copper-zinc ore // Non-ferrous Metals. 2015. Is. 1. P. 21–24.
- Набойченко С.С. Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009. Т. 2. С. 351— 382.
- Khrennikov A.A., Lebed' A.B., Naboichenko S.S. Regularities of interaction of zinc sulfide with the arsenate ion in sulfuric acid solutions // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2007. Vol. 48. P. 164—168.
- Monhemius A.J., Swash P.M. Removal and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing // JOM. 1999. Vol. 51. P. 30—33.
- Piret N.L. The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing // JOM. 1999. Vol. 51(9). P. 16–17.
- Gomez M.A., Becze L., Cutler J.N., Demopoulos G.P. On the hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from Fe₂(SO₄)₃— As₂O₅—H₂SO₄ solutions // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 107. P. 74—90.

References

- Makhov I.E., Mikhaylov S.V., Shishkina L.D. Povedenie myshyaka i surmy pri pirometallurgicheskom proizvodstve medi [Behavior of arsenic and antimony during the pyrometallurgical manufacturing of copper]. Moscow: Central Scientific and Research Institute of Economics and Information of Non-ferrous Metallurgy. 1991. Is. 2.
- Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. Mysh'yak v tsvetnoi metallurgii [Arsenic in non-ferrous metallurgy]. Ekaterinburg : UrO RAN, 2004.
- 3. Selivanov E.N., Skopov G.V., Gulyaeva R.I., Matveev A.V.

Material Composition of the dust from the electrostatic precipitators of a vanyukov furnace at the middle ural copper smelter. *Metallurgist.* 2014. Vol. 58. P. 431–435.

- 4. *Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V.* Separate processing of vanukov smelting electrofilter dusts and their withdrawal from circulation at sredneuralsky copper smelter. *Tsvetnye Metally (Nonferrous metals).* 2013. Is. 8. P. 55–59
- Skopov G.V., Matveev A.V. Combined processing of polymetallic semifinished products of metallurgical production. *Metallurgist*. 2011. Vol. 55. P. 596–600.
- Neustroev V.I., Karimov K.A., Naboychenko S.S., Matveev A.V., Skopov G.V. Autoclave leaching of mattes from smelting of intermediate metallurgical products. *Tsvetnye Metally* (Nonferrous metals). 2013. Is. 8. P. 75–78.
- Gomez M.A., Becze L., Celikin M., Demopoulos G.P. The effect of copper on the precipitation of scorodite (FeAsO₄:2H₂O) under hydrothermal conditions: Evidence for a hydrated copper containing ferric arsenate sulfate—short lived intermediate. J. Colloid Int. Sci. 2011. Vol. 360. P. 508–518.
- William P.E., Michael B.R., Gregory D.F. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil. *Environmental Pollution*. 2002. Vol. 117. P. 273–279.
- 9. Semenov M.Ju., Sirkis A.L., Hudjakov I.F. Izuchenie gidrotermal'nogo vzaimodeistviya sul'fidov medi, nikelya i zhele-

za s rastvorom sul'fata medi [Study of the hydrothermal reaction of copper, nickel and iron sulfides with a copper sulfate solution]. *Tsvetnye metally*. 1984. No. 6. P. 15–17.

- Ivanov B.S., Boduen A.Ya., Yagudina Yu.R., Cheremisina, O.V. Conditioning of low grade concentrates produced by autoclave oxidation leaching of copper-zinc ore. Non-ferrous Metals. 2015. Is. 1. P. 21–24.
- Nabojchenko S.S. Shneerson Ja.M., Kalashnikova M.I., Chugaev L.V. Avtoklavnaja gidrometallurgija cvetnyh metallov [Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals]. Ekaterinburg: UGTU–UPI, 2009. T. 2.
- Khrennikov A.A., Lebed' A.B., Naboichenko S.S. Regularities of interaction of zinc sulfide with the arsenate ion in sulfuric acid solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2007. Vol. 48. P. 164–168.
- Monhemius A.J., Swash P.M. Removal and stabilizing As from copper refining circuits by hydrothermal processing. JOM. 1999. Vol. 51. P. 30–33.
- Piret N.L. The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing. JOM. 1999. Vol. 51(9). P. 16–17.
- Gomez M.A., Becze L., Cutler J.N., Demopoulos G.P. On the hydrothermal reaction chemistry and characterization of ferric arsenate phases precipitated from Fe₂(SO₄)₃— As₂O₅—H₂SO₄ solutions. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 107. P. 74–90.

УДК 553.4:351.823

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Fe(II)/Ni(II) — ДИБУТИЛДИТИОФОСФАТ АММОНИЯ — ДИИЗООКТИЛДИТИОФОСФАТ АММОНИЯ

© 2015 г. Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали

Карагандинский государственный университет (КарГУ) им. акад. Е.А. Букетова, Республика Казахстан

Статья поступила в редакцию 29.10.13 г., подписана в печать 20.01.14 г.

Потенциометрическим методом изучены процессы формирования осадков дибутилдитиофосфата-диизооктилдитиофосфата никеля (II) и железа (II). Проведены расчеты произведений растворимости для Ni- и Fe-содержащих осадков дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата аммония. Показано, что увеличение температуры по-разному влияет на процесс осаждения: для комплексов ионов Fe(II) во всем интервале ионных сил ($I = 0 \div 0,75$) растворимость уменьшается, тогда как для ионов Ni(II) она снижается только при низких значениях этого показателя ($I = 0 \div 0,25$), а при высоких – осадок растворяется. На основании данных по произведению растворимости рассчитаны термодинамические характеристики процесса образования осадков дибутилдитифофосфата-диизооктилдитиофосфата железа (II) и никеля (II) – изменение энергии Гиббса, энтальпия и энтропия. Показано, что на указанный процесс определяющее влияние оказывает сольватация компонентов, причем в случае ионов железа (II) оно наибольшее в интервале I = 0,50+0,75, а для ионов никеля (II) – при I = 0+0,25.

Ключевые слова: фосфорсодержащие собиратели, произведение растворимости, изменение энергии Гиббса, энтальпия, энтропия, сольватация.

Амерханова Ш.К. – докт. хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ (100028, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28). Тел.: +7 (7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru. Шляпов Р.М. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии и экологии КарГУ. Уали А.С. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: ualieva.84@mail.ru.

Для цитирования: *Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.* Термодинамические функции образования твердой фазы в системе Fe(II))/Ni(II) – дибутилдитиофосфат аммония – диизооктилдитиофосфат аммония // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-10-14.

Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S.

Thermodynamic functions for the formation of the solid phase in the Fe(II)/Ni(II)-ammonium dibutyldithiophosphate-ammonium diiso-octyldithiophosphate system

The formation of precipitates of dibutyldithiophosphate-diisooctyldithiophosphate of nickel(II) and iron(II) are investigated by the potentiometric method. Solubility products for Ni-containing and Fe-containing precipitates of ammonium dibutyldithiophosphate and diisooctyldithiophosphate are calculated. It is shown that an increase in temperature differently affects the deposition process, notably, solubility for complexes of Fe(II) ions decreases overall the ionic strength range (I = 0+0,75), while it decreases for Ni(II) ions only at low values of this characteristic (I = 0+0,25), and the precipitate dissolves at a high ionic strength. Thermodynamic characteristics of the precipitate formation of dibutyldithiophosphate-diisoocryldithiophosphate of iron(II) and nickel(II), notably, the variation in the Gibbs energy, enthalpy, and entropy are calculated based on the data on the solubility product. It is shown that the solvation of components exerts the determining effect on the mentioned process, and it is largest in range I = 0,50+0,75 in the case of iron(II) ions and at I = 0+0,25 in the case of nickel (II) ions.

Keywords: phosphorus-containing collectors, solubility product, variation in the Gibbs energy, enthalpy, entropy, solvation.

Amerkhanova Sh.K. – Dr. Sci.(Chem.), Prof., Department of Physical and Analytical Chemistry, Karaganda State University (KSU) (100028, Republic of Kazakhstan, Karaganda, Universitetskaya str., 28). Tel .: +7 (7212) 41-62-18. E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru.

Shlyapov R.M. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry, KSU. Uali A.S. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof., Department of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry, KSU. E-mail: ualieva.84@mail.ru.

Citation: *Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S.* Termodinamicheskie funktsii obrazovaniya tverdoi fazy v sisteme Fe(II))/ Ni(II) – dibutilditiofosfat ammoniya – diizooktilditiofosfat ammoniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 10–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-10-14.

Введение

В работе [1] показано, что адсорбция поверхностно-активных неорганических веществ на минеральной поверхности зависит от свойств адсорбента, а также протекания различных реакций осаждения, комплексо- и мицеллообразования. Хемосорбция в данном случае может рассматриваться как процесс осаждения на поверхности. Тип поведения осадков в межфазной области контролируется произведением растворимости в объеме раствора. Авторами был проведен сравнительный анализ электрокинетических и флотационных свойств в условиях осаждения для кислородсодержащих минералов и собирателей.

С другой стороны, в формировании поверхностных соединений собирателей особую роль играют окисление поверхности и реакции замещения, в результате которых формируются катионы металлов, адсорбционные комплексы металлов с собирателями [2]. Поэтому весьма важным вопросом является термодинамическая устойчивость осадков в объеме раствора для фосфорсодержащих собирателей по отношению к ионам металлов сульфидных руд.

Цель настоящей работы состояла в определении термодинамических параметров образования малорастворимых осадков, образуемых ионами Fe^{2+} и Ni^{2+} с дибутилдитиофосфатом (L₁) и диизооктилдитиофосфатом аммония (L₂), и влияния ионной силы на процесс их растворения.

Методика экспериментов

Исходные растворы сульфата железа (II) и хлорида никеля (II) (по 10^{-3} моль/л) были приготовлены растворением точной навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы и растворы дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата аммония, выступающие в роли титранта, получены путем их разбавления до концентрации 10^{-4} моль/л. Все они содержали фоновый электролит (NaNO₃) различных концентраций (0,075—0,75 моль/л).

рН-метрические измерения проводились на приборе pH-METER-410 с помощью стеклянного электрода ЭСК-10601/7. Стационарные потенциалы определялись милливольтметром pH-121. Для проведения опытов в заданном интервале температур (298—318 К) был использован термостат марки UTU-2/77. Точность термостатирования составляла ±0,1 °C [3].

Потенциометрические измерения осуществлялись на иономере И-500 с использованием ионоселективных электродов на основе пирита и хизлевудита. Электролитический мостик был заполнен гелем агар-агара, выдержанным в растворе нитрата натрия. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭСЛ-1М. Потенциал рабочего электрода пересчитывался относительно нормального водородного электрода.

Обработка результатов потенциометрического титрования состояла в определении конечной точки титрования и концентрации компонентов раствора по методике, описанной в работе [4].

Расчет произведения растворимости осуществлялся согласно [5].

Определение термодинамических параметров выполнено по методике [6].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов произведения растворимости для систем Ni(II)– $(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$ – $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$ и Fe(II)– $(C_4H_9O)_2PS_2NH_4$ – $(i-C_8H_{17}O)_2PS_2NH_4$ приведены на рисунке.



Влияние температуры и ионной силы на процесс формирования осадков дибутилдитиофосфата и диизооктилдитиофосфата никеля (II) (*a*) и железа (II) (*б*)

I - I = 0; 2 - 0.075; 3 - 0.1; 4 - 0.25; 5 - 0.5; 6 - 0.75

Металлургия цветных металлов

Известно, что повышение температуры затрудняет сольватацию [7]. Таким образом, оба процесса (распад на ионы и их сольватация) по-разному зависят от температуры, поэтому суммарно растворимость электролита увеличивается с ее ростом в меньшей мере, чем это наблюдалось бы при отсутствии сольватации.

С другой стороны, если в энергетическом отношении сольватационные процессы преобладают над ионизацией, то возможно даже уменьшение растворимости с повышением температуры. Однако во многих аналитически значимых случаях она увеличивается ($I = 0.075 \div 0.25$).

Показано [8, 9], что в подобных системах сольватационные процессы преобладают над процессами образования осадка преимущественно при высоких ионных силах ($I = 0,5\div0,75$), что может быть связано с более интенсивным взаимодействием осаждаемого комплекса с растворителем, в состав которого входят нитрат-ионы фонового электролита. В то же время данные ионы способствуют увеличению активности исходных соединений, что приводит к возрастанию ионного произведения и смещению равновесия влево, т.е. увеличивается растворимость осадка. Более интенсивно первичный солевой эффект проявляется для органических осадков Fe(II), чем для ионов Ni(II) [7].

По данным работы [10] термодинамические характеристики процесса осаждения галогенидов серебра зависят от теплоты гидратации катиона и аниона, входящих в состав осадка. Большинство реакций образования осадков неорганических солей протекают с выделением тепла, поскольку для простых катионов и анионов характерны малые значения теплоты гидратации [11]. В то же время для сложных анионов и крупных поливалентных катионов совокупность величин энтальпии гидратации превышает энергию кристаллической решетки твердой фазы, что приводит к изменению знака энтальпии образования осадка [12].

Как видно из данных табл. 1, при низких значениях ионной силы гетерогенное равновесие смещается в сторону образования твердой фазы, тогда как для ионов железа (II) процесс осаждения более интенсивно протекает при высоких температурах и ионных силах.

Рассчитанные величины энтальпии и энтропии процесса осаждения комплексов дибутилдитиофосфата—диизооктилдитиофосфата железа (II) и никеля (II) приведены в табл. 2. Видно, что для осадков,

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса ($-G_T^0$, кДж/моль) осаждения комплексов дибутилдитиофосфата диизооктилдитиофосфата никеля (II) и железа (II) в зависимости от температуры и ионной силы

T	Температура, К							
Ι	298	303	308	313	318			
Ni(II)–(C ₄ H ₉ O) ₂ PS ₂ NH ₄ –(<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₂ PS ₂ NH ₄								
0	142,95	150,41	158,05	165,85	173,81			
0,075	146,86	153,52	160,31	167,24	174,31			
0,1	148,17	154,55	161,06	167,7	174,47			
0,25	156	160,76	165,59	170,49	175,46			
0,5	169,06	171,11	173,14	175,14	177,11			
0,75	182,11	181,46	180,68	179,78	178,76			
Fe(II)	$-(C_4H_9C)$) ₂ PS ₂ NH	4–(<i>i</i> -C ₈ H ₁	$_7O)_2PS_2N$	H ₄			
0	150,94	143,46	135,653	127,51	119,04			
0,075	148,93	143,13	137,056	130,71	124,09			
0,1	148,26	143,02	137,524	131,77	125,77			
0,25	144,23	142,35	140,331	138,17	135,86			
0,5	137,52	141,24	145,009	148,82	152,68			
0,75	130,81	140,13	149,687	159,48	169,5			

Таблица 2

Результаты расчетов энтальпии и энтропии осаждения комплексов дибутилдитиофосфата диизооктилдитиофосфата никеля (II) и железа (II) в зависимости от ионной силы (*T* = 298 K)

	Ni ²⁺ -	$L_1 - L_2$	$Fe^{2+}-L_1-L_2$		
Ι	$\Delta_{r} H_{T}^{0},$ кДж/моль	$\Delta_r \mathcal{S}_T^0,$ кДж/моль	$\Delta_r H_T^0,$ кДж/моль	$\Delta_{r}S_{T}^{0},$ кДж/моль	
0	-317,131	1543,3	626,67	-1595,29	
0,075	-262,204	1372,2	519,42	-1242,34	
0,10	-243,895	1315,2	483,67	-1124,69	
0,25	-134,041	973,06	269,17	-418,779	
0,50	49,048	402,8	-88,33	757,73	
0,75	232,14	-167,5	-445,8	1934,2	

содержащих в качестве центрального иона Ni(II), при I = 0.0,25 процессы гидратации преобладают, т.е. сумма энтальпий гидратации катиона и аниона превышает величину энергии решетки [13]. Для ионных сил 0,5-0,75 энергия решетки твердой фазы выше, чем вклад энергии гидратации в энтальпию процесса осаждения, а следовательно, образуемый малорастворимый комплекс является гидрофобным [14].

Для ионов Fe(II) аналогичные процессы наблюдаются при $I = 0,5 \div 0,75$, что обусловлено их высокой степенью гидратации в водном растворе. Следовательно, для ионов Ni(II) при $I = 0,5 \div 0,75$ и ионов Fe(II) при $I = 0,075 \div 0,25$ наиболее вероятно образование внутрисферных комплексов [15], которые в дальнейшем переходят из раствора в осадок, сохраняя состав.

Выводы

1. Проведены расчеты произведения растворимости смешанно-лигандных комплексов ионов железа (II) и никеля (II). Показано, что растворимость осадков уменьшается с ростом температуры и ионной силы.

2. Рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса процессов осаждения дибутилдитиофосфата-диизооктилдитифосфата железа (II) и никеля (II). Установлено, что величиной, определяющей прочность комплекса, является теплота осаждения, в изменение которой вносит вклад энтальпия гидратации катионов (Ni(II) и Fe(II)) и аниона (дибутилдитиофосфат- и диизооктилдитиофосфат-иона).

3. Показано, что для осадков, полученных дибутилдитиофосфатом и диизооктилдитиофосфатом никеля (II), теплота образования твердой фазы превышает энтальпию гидратации комплекса при ионной силе 0,5-0,75, а для осадков из аналогичных комплексов с ионами железа (II) — при $I = 0,075 \div 0,25$. Для снижения влияния гидратации в присутствии Ni-содержащих руд следует повысить температуру до 303 K, а для Fe-содержащих данный эффект достигается при 298 K, что будет способствовать более высокой хемосорбции, и соответственно, флотации.

Литература

 Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation // Coll. and Surf. 1985. Vol. 13. P. 151–167.

- Smart R.St.C., Amarantidis J., Skinner W., Prestige C. A., LaVanier L., Grano S. Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation // Scanning Microscopy. 1998. Vol. 12. No. 4. P. 553–583.
- 3. *Амерханова Ш.К.* Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Профобразование, 2002.
- 4. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М.-Л.: Химия, 1964.
- Чеботарев В.К., Щербакова Л.В., Краев Ю.К., Мосунова А.Е. Способ определения произведений растворимости и ионных произведений малорастворимых солей и комплексных соединений: Пат. 2240555 (РФ). Заяв. 29.08.2002. Опубл. 20.11.2004.
- Смирнова Л.Г., Михайлов И.Н., Севрюгин В.А., Павлов В.И. Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. Вып. 1. С. 475—478.
- 7. *Бакеев М.И.* Теория гидратации и свойства растворов электролитов. Караганда: КарГУ, 2007.
- Tan Z., Tan F., Zhao L., Li J. The synthesis, characterization and application of ciprofloxacin complexes and its coordination with copper, manganese, and zirconium ions // J. Crystalliz. Proces. Technol. 2012. Vol. 2. No. 2. P. 55–63.
- Zaid A. A., Mohsin M., Farooqui M., Janrao D.M. Effect of ionic strength on the stabilities of ciprofloxacin – Metal complexes // J. Saudi Chem. Soc. 2013. Vol. 17. P. 43–45.
- Wagman D.D., Kilday M.V. Enthalpies of precipitation of silver halides; entropy of the aqueous silver ion // J. Res. National Bureau Standards. A. Phys. and Chem. 1973. Vol. 77A. No. 5. P. 569–579.
- Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974.
- Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Изв. ТПУ. 2007. Т. 311. No. 3. С.84–88.
- Фримантл М. Химия в действии. В 2 ч. М.: Мир, 1998. Ч. 1.
- Kuz'min V.I., Gudkova N.V. Extraction of Certain Metals of Transient Group with Monodendant Cation-Exchange Extractant — 2-Thionaphthol // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 2. No. 3. P. 145–152.
- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985.

References

 Ananthapadmanabhan K.P., Somasundaran P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Coll. and Surf.* 1985. Vol. 13. P. 151–167.

- Smart R.St.C., Amarantidis J., Skinner W., Prestige C. A., LaVanier L., Grano S. Surface analytical studies of oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation. Scanning Microscopy. 1998. Vol. 12. No. 4. P. 553–583.
- 3. *Amerkhanova Sh.K.* Khal'kogenidy metallov v potentsiometrii. Teoriya, metodika, praktika [Metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methodology, practice]. Karaganda: Profobrazovanie, 2002.
- 4. *Shlefer G.L.* Kompleksoobrazovanie v rastvorakh [Complexation in solutions]. M.-L.: Khimiya, 1964.
- Chebotarev V.K., Scherbakova L.V., Kraev Yu.K., Mosunova A.E. Sposob opredeleniya proizvedenii rastvorimosty i ionnykh proizvedenii malorastvorimykh solei i kompleksnykh soedinenii [A method for determining solubility products and works poorly soluble ionic salts and complex compounds]: Pat. 2240555 (RF). 2004.
- Smirnova L.G., Mikhailov I.N., Sevryugin V.A., Pavlov V.I. Termodynamika sorbtsii ionov na synteticheskih kationitah [Thermodynamics of ion sorption on synthetic cation exchangers]. Struktura i dinamika molekulyarnykh system. 2007. Vol. 1. P. 475–478.
- 7. *Bakeev M.I.* Teoriya gidratatsii I svoistva rastvorov elektrolitov [The theory of hydration and properties of electrolyte solutions]. Karaganda: KarGU, 2007.
- 8. *Tan Z., Tan F., Zhao L., Li J.* The synthesis, characterization and application of ciprofloxacin complexes and its co-

ordination with copper, manganese, and zirconium ions. *J. Crystallization Process and Technology.* 2012. Vol. 2. No. 2. P. 55–63.

- Zaid A.A., Mohsin M., Farooqui M., Janrao D.M. Effect of ionic strength on the stabilities of ciprofloxacin – Metal complexes. J. Saudi Chem. Soc. 2013. Vol. 17. P. 43–45.
- Wagman D.D., Kilday M.V. Enthalpies of precipitation of silver halides; entropy of the aqueous silver ion. J. Res. National Bureau Standards. A. Phys. and Chem. 1973. Vol. 77A. No. 5. P. 569–579.
- 11. *Mischenko K.P., Ravdel' A.A.* Kratkii spravochnik phizikokhimicheskikh velichin [Reference Book of physicalchemical quantities]. Leningrad: Khimiya, 1974.
- Lotov V.A. Nanodispersnye sistemy v tehnologii stroitelnyh maretialov i izdelii [Nanoparticulate system in construction materials and items]. *Izvestiya TPU*. 2007. Vol. 311. No. 3. P. 84–88.
- 13. *Frimantl M*. Khimiya v deistvii [Chemistry in Action]. Moscow: Mir, 1998.
- Kuz'min V.I., Gudkova N.V. Extraction of Certain Metals of Transient Group with Monodendant Cation-Exchange Extractant — 2-Thionaphthol. J. Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 2. No. 3. 145–152.
- 15. *Kukushkin Yu.N.* Khimiya koordinatsionnykh soedinenii [Coordination compounds chemistry]. Moscow: Vyshaya shkola, 1985.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

© 2015 г. В.К. Кулифеев, А.Н. Кропачев, В.П. Тарасов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 01.07.14 г., доработана 13.11.14 г., подписана в печать 13.11.14 г.

Для поиска путей решения задачи по снижению себестоимости производства металлического кальция предложено рассмотреть процесс его алюминотермического получения на примере системы CaO–Al. Выполнен термодинамический анализ в указанной системе, который показал, что процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида технически осуществим при давлении 5–10 Па и температуре 1200–1500 °C. Выявлено, что проведение процесса восстановления при остаточном давлении менее 1 атм (101,3 кПа) значительно снижает термодинамические температуры начала реакций. Установлено, что для практических целей можно использовать только три реакции, в ходе которых образуются следующие алюминаты кальция: $3CaO·Al_2O_3$, $5CaO·3Al_2O_3$ ($12CaO·7Al_2O_3$) и $CaO·Al_2O_3$. Предложено в зависимости от конечного соединения разделить процесс на «низкотемпературный» (до 1200 °C, выход кальция не более 64,3 %) и «высокотемпературный» (до 1500 °C, до 75 % Ca). В последующем планируется опытным путем подтвердить полученные данные.

Ключевые слова: кальций, алюминотермическое восстановление, алюминаты, термодинамика, температура термодинамического начала реакции, вакуум.

Кулифеев В.К. – докт. техн. наук, профессор, эксперт кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС»

(117049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kulifeev@mail.ru.

Кропачев А.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: kan@misis.ru.

Тарасов В.П. – докт. техн. наук, профессор, заведующий той же кафедрой. E-mail: vptar@misis.ru.

Для цитирования: *Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Тарасов В.П.* Термодинамические исследования и обоснование алюминотермического способа получения кальция // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 15–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-15-22.

Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P.

Thermodynamic investigations and substantiation of the aluminothermic fabrication method of calcium

To search the ways of solving the problem on decreasing the prime cost of producing metallic calcium, it is proposed to consider its aluminothermic production by the example of the CaO–Al system. The thermodynamic analysis implemented for this system showed that the aluminothermic reduction of calcium from its oxide is technically performable under a pressure of 5–10 Pa and temperature of 1200–1500 °C. It is revealed that the implementation of reduction under the residual pressure lower than 1 atm (101,3 Pa) considerably lowers the thermodynamic temperatures of reaction beginning. It is established that only three reactions, in the course of which, calcium aluminates $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), and $CaO \cdot Al_2O_3$ are formed, can be used for practical purposes. It is proposed, depending on the final state, to separate the process into the «low-temperature» one (up to 1200 °C, the calcium yield is no higher than 64,3 %) and «high-temperature» one (up to 1500 °C, up to 75 % Ca). It is planned to further confirm these data experimentally.

Keywords: calcium, aluminothermic reduction, aluminates, thermodynamics, thermodynamic temperature of reaction beginning, vacuum.

Kulifeev V.K. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department Non-ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology «MISIS» (117049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: kulifeev@mail.ru.

Kropachev A.N. – Cand. Sci. (Eng.), Prof., Department Non-ferrous Metals and Gold, NUST «MISIS». E-mail: kan@misis.ru.

Tarasov V.P. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department Non-ferrous Metals and Gold, NUST «MISIS». E-mail: vptar@misis.ru.

Citation: *Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Tarasov V.P.* Termodinamicheskie issledovaniya i obosnovanie alyuminotermicheskogo sposoba polucheniya kal'tsiya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 15–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-15-22.

Введение

Основным потребителем металлического кальция остается черная металлургия, где он и его сплавы с кремнием и другими элементами, в том числе карбид кальция, применяются в процессах раскис-

ления, модифицирования и десульфатизации чугунов и сталей [1].

Ранее в работе [2] отмечалось, что производство кальция неуклонно возрастает, особенно в свя-

зи с его использованием в виде кальциевой проволоки [3]. Мировое производство этого металла в последние годы составляло более 33 тыс. т в год [4]. Крупнейшей страной, на долю которой приходится более 70 % от всего мирового производства металлического кальция, остается Китай. Почти 50 % экспортируемого кальция в мире производится в КНР. Такое положение является уязвимым для черной металлургии РФ, особенно в свете наращивания объемов трубного производства для обеспечения нужд строительства газопровода «Сила Сибири», планируемого к реализации в соответствии с подписанием газового контракта между Россией и Китаем [5].

Основным производителем металлического кальция и продукции из него в России остается АО «Чепецкий механический завод» (ЧМЗ). На рис. 1 показана динамика производства товарного кальция на предприятии в 2002—2014 гг.

Новые разработки в технологии кальция на этапе конечной продукции вновь возвращают экспертное сообщество к дискуссионным сравнительным вопросам. Производство на конечной стадии монолитной кальциевой проволоки вместо проволоки с порошковым наполнителем позволяет убрать из технологической цепочки сложный и крайне пожароопасный передел получения гранулированного кальция. В этой связи особое внимание должно быть уделено качеству выпускаемого металлического кальция, так как для алюминотермического способа требуется кальций с определенными физическими свойствами.

Новая технология производства кальциевой инжекционной проволоки набирает обороты. Так, в годовом отчете ЧМЗ за 2012 г. было отмечено, что на заводе с использованием существующего оборудования освоено производство и выпущено 100 т монолитной кальциевой проволоки (3,5 % от общего объема произведенного кальция), а к 2014 г. объемы выпуска составили уже 300 т.

Известно, что производство кальция в России основано на электролитическом способе. Себестоимость металлического кальция, получаемого таким образом, оказывается существенно выше произведенного по алюминотермическому способу, например в КНР. Это является причиной того, что металлургические предприятия России используют более дешевый кальций китайского производства, в то время как ЧМЗ экспортирует свою более качественную продукцию в основном в Европу.

Экспортные цены за последние годы колебались в пределах 3,5—4,2 \$ США за 1 кг Са. В посткризисном 2010 г. было впервые отмечено увеличение объемов экспорта металлического кальция сразу на





Рис. 2. Изменение объемов экспорта и импорта металлического кальция в России в 2002–2014 гг.

40 %, но к настоящему времени тренд сменился на снижение (рис. 2). Как видно, после экономического кризиса 2008 г. объемы производства кальция к 2012 г. начали постепенно расти, а импортные и экспортные показатели сравнялись.

Вопрос о преимуществах электролитического и алюминотермического способов получения Са до пор сих дискутируется в научных кругах. В имеющихся публикациях рассматриваются различные аспекты экспериментальных результатов и научных обобщений. В литературе приводятся различные термодинамические обоснования применения алюминотермического метода производства кальция, а также расчетные и опытные данные по давлению паров над восстановительными шихтами, которые достаточно противоречивы. Так, авторы [6] полагают, что величина остаточного давления должна составлять $P_{\text{ост}} = 1,33 \, \Pi a \, (10^{-2} \, \text{мм рт. ст.})$ при расчетном парциальном давлении паров кальция $P_{\rm Ca}$ ~ ~ 3 Па (для T = 1200 °C), что приблизительно на 4 порядка меньше значений $P_{\text{ост}} = 14,5 \text{ к} \Pi a$, приведенных в работах [7, 8] для элементарного кальция.

Авторы [9, 10] получали восстановленный кальций при $T = 1180 \div 1200$ °С и $P_{oct} = 1,33 \div 13,30$ Па; выход Са при этом составлял 60 %. В монографии [11] приведены результаты восстановления оксида кальция алюминием в интервале $P_{oct} = 40 \div 133$ Па. Из опытных данных [12] следует, что давление паров Са при T = 1400 °С составляет 0,791 мм рт. ст. (105,5 Па), при 1450 °С — 1,2 мм рт. ст. (160,0 Па), а согласно расчетам значения P_{Ca} при тех же температурах равны 0,66 и 1,4 мм рт. ст. (88,0 и 186,7 Па) соответственно.

То есть эти и другие результаты зачастую противоречивы и недостаточно корректны [13—16].

В настоящей работе был выполнен термодинамический анализ в системе CaO—Al с использованием теоретических основ вакуумных восстановительных процессов [17] с целью поиска путей снижения себестоимости получения кальция за счет использования более дешевых восстановителей и рациональных технических решений.

Методика исследований

Особенность алюминотермического восстановления кальция из его оксида состоит в том, что процесс протекает через образование алюминатов кальция различного состава, причем более бедные из них по CaO термодинамически более устойчивы, что является основной причиной снижения извлечения кальция в этом процессе. В обобщенном виде он может быть описан следующим образом:

$$CaO_{(TB)} + Al_{(K)} \rightarrow Ca_{(TA3)} + xCaO \cdot yAl_2O_{3(TB)}.$$
 (1)

На рис. 3 представлена диаграмма состояния системы CaO—Al₂O₃. В этой системе имеются 4 алюмината кальция с различными температурами плавления ($T_{пл}$), или разложения: 3-кальциевый алюминат (3CaO·Al₂O₃) с $T_{пл} = 1527$ °C, 5-кальциевый¹ (5CaO·3Al₂O₃) с $T_{пл} = 1440$ °C, моноалю-

¹ В ряде исследований вместо 5-кальциевого встречается 12-кальциевый алюминат $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, отличающийся по составу не более чем на 1,5 мас.% по CaO.



Рис. 3. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3$ $1 - CaO + 3CaO \cdot Al_2O_3$, $2 - 3CaO \cdot Al_2O_3 + Ж$, $3 - 3CaO \cdot Al_2O_3 + 5CaO \cdot 3Al_2O_3$, 4, $5 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + Ж$, $6 - CaO \cdot Al_2O_3 + Ж$, $7 - 5CaO \cdot 3Al_2O_3 + CaO \cdot Al_2O_3$, $8 - CaO \cdot 2Al_2O_3 + Ж$, $9 - CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot 2Al_2O_3$, $10 - CaO \cdot 2Al_2O_3 + Al_2O_3$, 11 - CaO + Ж, $12 - Al_2O_3 + Ж$

минат (CaO·Al₂O₃) с $T_{\Pi\Pi}$ = 1596 °С и диалюминат (CaO·2Al₂O₃) с $T_{\Pi\Pi}$ = 1765 °С. Кроме того, в системе имеются 3 эвтектики с $T_{\Pi\Pi}$ = 1397, 1402 и 1596 °С. Температуры плавления оксидов кальция и алюминия составляют соответственно 2570 и 2050 °С.

Согласно принципу Байкова процесс восстановления (1) можно записать в виде ряда последовательных реакций:

$$6CaO + 2Al = 3Ca + 3CaO \cdot Al_2O_3, \qquad (2)$$

$$7(3CaO \cdot Al_2O_3) + 4Al = 6Ca + 3(5CaO \cdot 3Al_2O_3), \quad (3)$$

$$4(5CaO \cdot 3Al_2O_3) + 4Al = 6Ca + 14(CaO \cdot Al_2O_3), \quad (4)$$

$$7(CaO \cdot Al_2O_3) + 2Al = 3Ca + 4(CaO \cdot 2Al_2O_3), \quad (5)$$

$$3(CaO \cdot 2Al_2O_3) + 2Al = 3Ca + 7Al_2O_3,$$
 (6)

$$3CaO + 2Al = 3Ca + Al_2O_3.$$
(7)

Алгебраическое преобразование (2)—(7) позволяет получить уравнения реакций, пригодные для поэтапного анализа алюминотермического процесса восстановления кальция, и исходя из них вычислить теоретическое извлечение Са (табл. 1).

Таблица 1 Уравнения реакций восстановления кальция и его теоретическое извлечение

№ реакции	Уравнение реакции	Извлечение Са, %
(8)	$6CaO + 2Al = 3Ca + (3CaO \cdot Al_2O_3)$	50,0
(9)	$14\text{CaO} + 6\text{Al} = 9\text{Ca} + (5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3)$	64,3
(10)	$4CaO + 2Al = 3Ca + (CaO \cdot Al_2O_3)$	75,0
(11)	$7\text{CaO} + 4\text{Al} = 6\text{Ca} + (\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$	85,7
(12)	$3CaO + 2Al = 3Ca + Al_2O_3$	100,0

Для термодинамического анализа реакций восстановления Са и получения сравнительных данных необходимо преобразовать их таким образом, чтобы размерность изменения энергии Гиббса (ΔG) для каждой из них была отнесена к 1 моль кислорода. В результате получаем ряд следующих уравнений:

$$2CaO + \frac{2}{3}Al = Ca + \frac{1}{3}(3CaO \cdot Al_2O_3),$$
 (13)

$$2CaO + \frac{6}{7}Al = \frac{9}{7}Ca + \frac{1}{7}(5CaO \cdot 3Al_2O_3),$$
 (14)

$$2CaO + Al = \frac{3}{2}Ca + \frac{1}{2}(CaO \cdot Al_2O_3), \quad (15)$$

$$2\text{CaO} + \frac{8}{7}\text{Al} = \frac{12}{7}\text{Ca} + \frac{2}{7}(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3),$$
 (16)

$$2CaO + \frac{4}{_3}Al = 2Ca + \frac{2}{_3}Al_2O_3.$$
 (17)

Рассчитанные значения ΔG для этих реакций при атмосферном давлении приведены на рис. 4.



Рис. 4. Изменение энергии Гиббса при алюминотермическом восстановления кальция из CaO (реакции (13)–(17)) при атмосферном давлении Термодинамические температуры начала реакций (13)–(17): $I - T_{\rm H,p} = 2236$ К, 2 - 2279 К, 3 - 2380 К, 4 - 2464 К, 5 - 2591 К

№ реакции	<i>Р</i> _{ост} , атм	<i>Т</i> _{н.р} , К	lgP _{Ca} [атм]	ΔG , кДж/моль О ₂
	10^{-3}	1473	-12044,351/T+4,986	230,329 - 0,153T
(13)	10^{-4}	1353	-12044,351/T+4,855	230,329 - 0,170 <i>T</i>
	10^{-5}	1233	-12044,351/T+4,723	230,329 – 0,187 <i>T</i>
	10^{-3}	1600	-12048,832/T+4,336	293,584 - 0,179T
(14)	10^{-4}	1498	-12048,832/T+4,018	293,584 – 0,196 <i>T</i>
	10^{-5}	1385	-12048,832/T+3,7	293,584 - 0,212T
(15)	10^{-3}	1757	-11682,466/T + 3,647	335,489 - 0,191 <i>T</i>
	10^{-4}	1613	-11682,466/T + 3,226	335,489 - 0,208 <i>T</i>
	10 ⁻⁵	1491	-11682,466/T + 2,805	335,489 - 0,225 <i>T</i>

Таблица 2 Расчетные уравнения $\Delta G = f(T)$ и $\lg P_{Ca} = f(T)$ для реакций (13)–(15)

Таблица 3

Равновесные давления паров кальция для реакций (13)–(15) при температурах 1473 К (1200 °C) и 1773 К (1500 °C)

№ реакции	TV	P_{Ca} для ΔG_b		P_{Ca} для ΔG_c		P_{Ca} для ΔG_d	
	1, K	кПа	мм рт. ст.	кПа	мм рт. ст.	кПа	мм рт. ст.
(13)		0,065	0,489	0,048	0,362	0,036	0,267
(14)	1473	0,015	0,109	0,007	0,052	0,003	0,025
(15)		0,005	0,039	0,002	0,015	0,001	0,006
(13)		1,578	11,836	1,166	8,746	0,862	6,462
(14)	1773	0,351	2,631	0,169	1,266	0,081	0,610
(15)		0,116	0,867	0,044	0,329	0,017	0,125
Примечание. ΔG_h , ΔG_c и ΔG_d соответствуют графикам на рис. 5.							

Как видно из рис. 4, изменение энергии Гиббса для всех реакций до температуры кипения кальция $(T_{кип} = 1757 \text{ K})$ находится в области положительных значений. И только для газообразного кальция линии ΔG пересекают температурную ось в точках термодинамического начала реакций восстановления (тт. 1—5). Образование алюминатов кальция улучшает термодинамические характеристики рассматриваемых реакций и снижает значения $T_{\text{н.р.}}$ например для реакции (13), до 2236 К. Но и эти температуры велики, чтобы можно было реализовать процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида при атмосферном давлении. Поэтому из термодинамического анализа однозначно можно исключить реакции (16) и (17).

Для практических целей наиболее приемлемы реакции (14) и (15), как имеющие высокие значения теоретического извлечения кальция — 64,3 и 75 % соответственно. Но в принятом их написании не отражается суть последовательного прохождения реакций по Байкову. Анализ диаграммы состояния $CaO-Al_2O_3$ показывает, что в двухфазной системе в равновесии одновременно могут находиться только 2 рядом расположенных соединения. Следовательно, в термодинамический анализ необходимо включить и реакцию (13). В системе не может появиться соединение 5CaO·3Al_2O_3, пока полностью не исчезнет фаза CaO, и только после этого, при наличии восстановителя, начнется реакция восстановления кальция уже из алюмината 3CaO·Al_2O_3.

Известно, что термодинамическая прочность любых соединений снижается при проведении процессов в условиях пониженного давления. Технологический вакуум, который можно достичь в промышленных условиях, находится в пределах 10^{-3} — 10^{-5} атм (100—1 Па). С использованием стандартной компьютерной программы и с учетом поправок на вакуум был проведен термодинамический анализ для реакций (13)—(15) на каждой стадии восстановления.



Рис. 5. Изменение энергии Гиббса для реакций (13)–(15) в зависимости от остаточного давления

I–*4* – температуры кипения кальция ($T_{\text{кип}}$, K), *5*–*8* – термодинамические температуры начала реакции ($T_{\text{н.р.}}$, K) при давлениях, атм: 1,0 (линия *a*), 10⁻³ (*b*), 10⁻⁴ (*c*) и 10⁻⁵ (*d*) соответственно

На рис. 5 приведены значения изменения энергии Гиббса рассматриваемых реакций (13)—(16) в зависимости от остаточного давления: a — когда восстановление идет до образования 3CaO·Al₂O₃, δ — до 12CaO·7Al₂O₃ и s — до CaO·Al₂O₃.

Анализ рис. 5 позволяет сделать вывод, что при стандартных условиях ($P_{oct} \sim 1$ атм) реакции (13)—(15) возможны только при очень высоких температурах (тт. 5 на графиках). При $P_{oct} < 1$ атм термодинамические температуры начала реакции сдвигаются в область более низких значений (тт. 6—8), и для рассматриваемых реакций $\Delta G = 0$, а $P_{Ca} = P_{oct}$. При температурах выше $T_{\rm H,p}$ давление паров Са будет возрастать.

На основе термодинамических расчетов с использованием известной формулы $lg(P_{Ca}/P_{oct}) = -\Delta G/(nRT)$ были получены уравнения $\Delta G = f(T)$ и $lgP_{Ca} = f(T)$ для реакций (13)—(15), представленные в табл. 2. В табл. 3 приведены рассчитанные значения P_{Ca} при двух режимах реализации алюминотермического получения кальция — низкотемпературном (1200 °C) и высокотемпературном (1500 °C).

Обсуждение результатов

Анализируя полученные данные, можно констатировать, что реакция (13) может быть практически реализована во всем интервале рассматриваемых остаточных давлений, следовательно, процесс алюминотермического восстановления Са по реакции (13) при $P_{\rm oct} = 10^{-5}$ атм может начинаться уже при $T_{\rm H,p} = 1233 \text{ K}$ (960 °C). Но она является определяющей только для начала восстановления, а низкотемпературный процесс определяет реакция (14), идущая до образования 5CaO·3Al₂O₃ (12CaO·7Al₂O₃) с теоретическим выходом кальция 64,3 %. Она может осуществляться только в интервале $P_{\text{ост}} = 10^{-5} \div 10^{-4}$ атм, так как при 10⁻³ атм начало реакции возможно только при 1600 К (1327 °С). Реакция (15), как конечная в рассматриваемой последовательности и протекаюшая с образованием CaO·Al₂O₃ и теоретическим выходом кальция 75 %, может быть реализована только в высокотемпературном варианте и начинается уже при $P_{\text{ост}} = 10^{-3}$ атм ($T_{\text{н.р}} = 1757$ K, или 1484 °C).

На практике первые порции паров кальция окисляются, что может понизить остаточное давление, однако скорость реакции возрастет. Это показывает привлекательность проведения процесса алюминотермического получения Са при температурах 1400÷1500 °С.

Полученные данные основаны на теоретических расчетах изменения энергии Гиббса для рассматриваемых реакций восстановления, и это дает только общую картину процесса. В действительности восстановление кальция — более сложный процесс, особенно в высокотемпературном варианте, когда появляются жидкие фазы. В этом случае уже должны учитываться поверхностные явления, взаимная растворимость и др. В работах [15, 16] показано, что при алюминотермическом получении Са восстановление идет через образование Al—Ca-сплава. Испарение кальция происходит уже из этого сплава, и реальное парциальное давление Са будет определяться его температурой и составом.

Таким образом, используя полученные зависимости, можно подобрать режимы восстановления, подходящие температуры и остаточные давления, при которых давление паров Са будет приемлемо при промышленной реализации алюминотермического способа получения кальция.

Выводы

1. Термодинамический анализ в системе CaO—Al показал, что процесс алюминотермического восстановления кальция из его оксида технически возможен при давлениях в системе 5—10 Па и температурах до 1200 °C при низкотемпературном режиме и до 1500 °C при высокотемпературном.

2. Восстановление Са из СаО проходит через ряд последовательных реакций с образованием алюминатов кальция различного состава, что снижает термодинамические температуры начала реакций, но не настолько, чтобы можно было реализовать процесс алюминотермического получения кальция при атмосферном давлении.

3. Проведение процесса восстановления при остаточном давлении менее 1 атм значительно снижает термодинамические температуры начала реакций.

4. Процесс вакуумного алюминотермического получения Са можно разделить на низкотемпературный — восстановление до 5CaO·3Al₂O₃ (1200 °C), и высокотемпературный — до CaO·Al₂O₃ (1500 °C), с теоретическим выходом кальция 64,3 и 75 % соответственно.

5. Разработанные и опробованные в полупромышленных условиях (НИТУ «МИСиС» и ООО «Фирма "Вак ЭТО"», г. Москва) оба варианта алюминотермической технологии получения кальция позволяют на их основе организовать импортозамещающее производство кальция в России и обеспечить его экономическую и стратегическую безопасность в современных условиях.

Литература

- Еланский Г.Н. Сталь и Периодическая система элементов Д.И. Менделеева: Учеб. пос. для вузов. М.: МГВ-МИ, 2012.
- Кулифеев В.К., Минков О.Б., Сухарев А.В. Перспективы производства кальция в России // Технология металлов. 2011. No. 5. C. 2—7.
- 3. *Кудрин В.А.* Внепечная обработка чугуна и стали. М.: Металлургия, 1992.
- INFOMINE Research Group: Обзор рынка кальция металлического в России и мире. URL: http://infomine.ru (дата обращения 10.10.2014).
- 5. Стратегия развития металлургической промышлен-

ности России на период до 2020 года. URL: http://old. minpromtorg.gov.ru/ministry/strategic/sectoral/2 (дата обращения 20.09.2014).

- Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Ватулин И.И., Подрезов С.Н., Антонов Н.А., Молев Г.В. Экспериментальное и расчетное определение состава шихт алюминотермического восстановления кальция из его оксида // Цв. металлы. 2007. No. 4. С. 88–89.
- Богословский С.С. Термодинамические исследования кальция, его соединений и процессов получения металлического кальция: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1969.
- Богословский С.С., Кулифеев В.К., Стихин А.Н., Крестовников А.Н. Давление насыщенного пара кальция // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1961. No. 1. С. 17–21.
- Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Технология алюминотермического получения кальция и аппаратурное оформление процесса // Цв. металлы. 2004. No. 10. С. 58—61.
- Paret Alain. Procede de fabrication de calcium, en four cylindrique a axe horizontal, mobile verticalement, avec creuset en graphite chauffe par induction: Pat. 2775484 (FR). 1999.
- Микулинский А.С. Вакуумные электрические печи для получения щелочных и щелочно-земельных металлов. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962.
- Матвеенко И.И., Деменев Н.В. Алюмотермическое восстановление окиси кальция // Тр. Института химии Уральского филиала АН СССР. 1958. Вып. 2. С. 111—120.
- 13. *Кропачев А.Н.* Исследование и разработка алюминотермического способа получения кальция: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
- Ватулин И.И., Минков О.Б., Сухарев А.В., Сухарев В.А., Шингарев Э.Н. Высокотемпературное алюминотермическое восстановление оксида кальция // Материаловедение. 2009. No. 3. C. 46—50.
- Сухарев А.В., Шингарев Э.Н. Исследование механизма алюминотермического восстановления оксида кальция и оксида лития // Цв. металлы. 2009. No. 10. C. 52—55.
- 16. Сухарев А.В. Исследование высокотемпературного алюминотермического восстановления оксида кальция и разработка технологии и оборудования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2011.

References

 Elanskij G.N. Stal' i Periodicheskaya sistema ehlementov D.I. Mendeleeva [Steel and the Periodic system of elements of D. I. Mendeleev]. Moscow: MGVMI, 2012.

- Kulifeev V.K., Minkov O.B., Suharev A.V. Perspektivy proizvodstva kal'ciya v Rossii [Prospects of production of calcium in Russia]. *Tekhnologiya metallov*. 2011. No. 5. P. 2–7.
- Kudrin V.A. Vnepechnaya obrabotka chuguna i stali [Secondary processing of iron and steel]. Moscow: Metallurgiya, 1992.
- INFOMINE Research Group: Obzor rynka kal'ciya metallicheskogo v Rossii i mire [The review of calcium metal market in Russia and in the world]. URL: http://infomine. ru (accessed 10.10.2014).
- Strategiya razvitiya metallurgicheskoj promyshlennosti Rossii na period do 2020 goda [Strategy of development of metallurgical industry of Russia until 2020]. URL: http:// old.minpromtorg.gov.ru/ministry/strategic/sectoral/2 (accessed 20.09.2014).
- Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Vatulin I.I., Podrezov S.N., Antonov N.A., Molev G.V. Eksperimental'noe i raschyotnoe opredelenie sostava shiht alyuminotermicheskogo vosstanovleniya kal'ciya iz ego oksida [Experimental and numerical determination of the composition of the charge aluminothermic recovery of calcium from its oxide]. *Tsvetnye metally.* 2007. No. 4. P. 88–89.
- Bogoslovskij S.S. Termodinamicheskie issledovaniya kal'ciya, ego soedinenij i processov polucheniya metallicheskogo kal'ciya [Thermodynamic studies of calcium and its compounds and processes for producing calcium metal]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 1969.
- Bogoslovskij S.S., Kulifeev V.K., Stihin A.N., Krestovnikov A.N. Davlenie nasyshchennogo para kal'ciya [The saturated vapor pressure of calcium]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 1961. No. 1. P. 17–21.
- Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Miklushevskij V.V., Vatulin I.I. Tekhnologiya alyuminotermicheskogo polucheniya kal'ciya i apparatnoe oformlenie processa [The aluminothermic technology of the calcium metal obtaining and the

process hardware design]. *Tsvetnye metally*. 2004. No. 10. P. 58–61.

- Paret Alain. Procede de fabrication de calcium, en four cylindrique a axe horizontal, mobile verticalement, avec creuset en graphite chauffe par induction: Pat. 2775484 (FR). 1999.
- Mikulinskij A.S. Vakuumnye ehlektricheskie pechi dlya polucheniya shchelochnyh i shchelochnozemel'nyh metallov [Vacuum electric furnace to produce alkali and alkaline earth metals]. Moscow-Leningrad: Gosehnergoizdat, 1962.
- Matveenko I.I., Demenev N.V. Alyumotermicheskoe vosstanovlenie okisi kal'ciya [Alumothermic recovery of calcium oxide]. Trudy Instituta himii Ural'skogo filiala AN SSSR. 1958. Vol. 2. P. 111–120.
- Kropachev A.N. Issledovanie i razrabotka alyuminotermicheskogo sposoba polucheniya kal'ciya [Research and development of aluminothermic method for calcium producing]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 2006.
- Vatulin I.I., Minkov O.B., Suharev A.V., Suharev V.A., Shingarev E.N. Vysokotemperaturnoe alyuminotermicheskoe vosstanovlenie oksida kal'ciya [High temperature aluminothermic recovery of calcium oxide]. *Materialovedenie*. 2009. No. 3. P. 46–50.
- Suharev A.V., Shingarev E.N. Issledovanie mekhanizma alyuminotermicheskogo vosstanovleniya oksida kal'ciya i oksida litiya [Investigation of the mechanism of aluminothermic recovery of calcium oxide and lithium oxide]. *Tsvetnye metally.* 2009. No. 10. P. 52–55.
- 16. Suharev A.V. Issledovanie vysokotemperaturnogo alyuminotermicheskogo vosstanovleniya oksida kal'tsiya i razrabotka tekhnologii i oborudovaniya [Study of high temperature aluminothermic recovery of calcium oxide and development of technology and equipment]: Abstract Diss. PhD. Moscow: MISIS, 2011.

УДК 621.777; 621.762.4

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-23-29

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОСИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПРЕССОВАНИИ НЕКОМПАКТНОГО АЛЮМИНИЕВОГО МАТЕРИАЛА

© 2015 г. А.В. Аборкин, А.И. Елкин, Д.М. Бабин

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ)

Статья поступила в редакцию 18.03.14 г., доработана 21.08.14 г., подписана в печать 18.08.15 г.

Проведено исследование процесса непрерывного прессования (метод «Конформ») некомпактного алюминиевого материала системы Al–Mg. Получены экспериментальные данные об изменении температуры и энергосиловых параметров процесса. Выполнен анализ изменения температуры и гидростатического давления в зоне деформационной обработки, в ходе которого выявлено 7 зон, качественно характеризующих протекание процесса прессования некомпактного материала. Отмечена существенная неоднородность величины гидростатического давления в очаге деформации, обуславливающая неоднородность свойств получаемых заготовок.

Ключевые слова: непрерывное прессование металлов, моделирование, некомпактные материалы, температура, гидростатическое давление.

Аборкин А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» ВлГУ (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87). E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Елкин А.И. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: elkin@vlsu.ru.

Бабин Д.М. – ассистент колледжа Инновационных технологий и предпринимательства ВлГУ. E-mail: necros-m2@yandex.ru.

Для цитирования: *Аборкин А.В., Елкин А.И., Бабин Д.М.* Особенности изменения энергосиловых параметров, температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании некомпактного алюминиевого материала // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 23–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-23-29.

Aborkin A.V., Elkin A.I., Babin D.M.

Features of the variation of energy-power parameters, temperature, and hydrostatic pressure under continuous extrusion of a noncompact aluminum material

Continuous extrusion (the Conform method) of a noncompact aluminum material of the Al–Mg system is investigated. The experimental data on the variation in temperature and energy-power process parameters are found. The analysis of the variation in temperature and hydrostatic pressure in the zone of the deformation treatment is implemented. Seven zones, which qualitatively characterize the compaction of a noncompact material, are revealed during this analysis. An essential nonuniformity of the hydrostatic pressure in the deformation region, which conditions the inhomogeneity of the properties of prepared billets, is observed.

Keywords: continuous extrusion of metals, modeling, noncompact materials, temperature, hydrostatic pressure.

Aborkin A.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department of Mechanical Engineering Technology, Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs (VISU) (600000, Russia, Vladimir, Gorkogo str., 87). E-mail: aborkin@vlsu.ru.

Elkin A.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department of Mechanical Engineering Technology, VISU. E-mail: elkin@vlsu.ru. Babin D.M. – Assistant College of Innovative Technology and Business of VISU. E-mail: necros-m2@yandex.ru.

Citation: *Aborkin A.V., Elkin A.I., Babin D.M.* Osobennosti izmenenija jenergosilovyh parametrov, temperatury i gidrostaticheskogo davlenija pri nepreryvnom pressovanii nekompaktnogo aljuminievogo materiala. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 6. P. 23–29. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-23-29.

Введение

Непрерывное прессование способом «Конформ»¹ является одним из перспективных методов получения длинномерных изделий. К его основным достоинствам можно отнести низкую себестоимость производства, незначительное количество отходов, достаточно высокую технологическую гибкость за счет быстрой смены инструмента, обеспечение высоких скоростей прессования, отсутствие необходимости предварительного нагрева заготовки [1, 2].

Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya • 6 • 2015

¹ Далее по тексту используется термин «непрерывное прессование».

Обработка металлов давлением

Технология «Conform» была разработана группой ученых Управления по атомной энергетике Великобритании (UKAEA) для получения длинномерных калиброванных прутков, трубок, профилей из цветных металлов [3, 4]. Свое развитие метод получил в ходе дальнейших исследований, при проведении которых в качестве заготовок для прессования в основном использовали компактные материалы.

В то же время в ряде работ была показана возможность использования в качестве заготовок для непрерывного прессования некомпактных [5, 6], в том числе и композитных [7], материалов и дано обоснование эффективности применения такой технологической схемы. Ее явными преимуществами являются отсутствие предварительной операции брикетирования и возможность получения изделий с плотностью, близкой к теоретической.

Однако, несмотря на очевидные достоинства, метод непрерывного прессования некомпактных материалов не нашел широкого применения в промышленности. Это вызвано его недостаточной технологической проработкой, обусловленной малой изученностью процессов уплотнения, консолидации и течения металла в очаге деформации, отсутствием обоснованных рекомендаций по силовым и температурным условиям прессования, низкой стойкостью прессового инструмента.

Существующие модели процесса непрерывного прессования, в том числе и имитационные, в основном разработаны для описания обработки компактных материалов и направлены на изучение показателей пластического течения металла, расчет силовых параметров процесса, оптимизацию конструкции инструмента и устранение дефектов при прессовании [8—12].

Как известно, процесс залечиваемости повреждений при деформационной обработке некомпактных материалов в общем случае определяется степенью деформации, схемой напряженного состояния, видом траектории деформации, температурой и скоростью деформации [13]. Тем не менее в первом приближении оценку степени консолидации можно провести на основе анализа изменения температуры и гидростатического давления.

В работе [14] предложена модель и приведены результаты, дающие представление об изменении температуры и давления в зависимости от скорости прессования компактного материала. Необходимо отметить, что предложенная модель не учитывает в полной мере особенностей течения обрабатываемого материала.

Устранение названного недостатка и развитие модели за счет учета большего количества влияющих факторов проведено автором работы [15]. Это позволило ему использовать модель для исследования непрерывного прессования некомпактных алюминиевых материалов AlSi12, AlMgSi0.5 и Al99.7. Распределение температуры и давления в обрабатываемом материале с учетом принятых допущений в работе [15] описывается с помощью одномерной краевой задачи, численно реализованной методом конечных разностей.

Однако одномерная постановка задачи снижает ценность полученных результатов, так как не позволяет учитывать неравномерность распределения исследуемых параметров в объеме обрабатываемого материала. Это является существенным недостатком в связи с тем, что для непрерывного прессования характерно образование двухзонного потока течения металла [16], что ведет к неравномерности распределения гидростатического давления в очаге деформации. Поэтому для получения достоверных данных о распределении искомых величин расчеты необходимо проводить в трехмерной постановке.

С учетом вышеизложенного целью настоящей работы являлось изучение процесса непрерывного прессования некомпактного алюминиевого материала для установления характера изменения энергосиловых параметров (в частности, крутящего момента рабочего колеса), температуры и гидростатического давления в области деформационной обработки. Учитывая, что визуальное представление поведения некомпактного материала при непрерывном прессовании методами физического моделирования не представляется возможным, при проведении исследований использован подход, успешно примененный в работе [17]:

 предварительно экспериментально определены температура и силовые параметры прессования;

 на основе полученных данных разработана и отлажена имитационная модель процесса.

Совместный анализ результатов моделирования и экспериментальных данных позволил получить качественное представление о поведении некомпактного алюминиевого материала при деформационной обработке и количественные оценки изменения интересующих параметров в процессе непрерывного прессования.

Обработка металлов давлением

Экспериментальное исследование

Крутящий момент рабочего колеса (*M*) и температуру (θ) изучали при прессовании шихты на установке Конформ-350 по схеме, показанной на рис. 1. В качестве шихты использовали гранулы размером 1—2 мм из алюминиевого сплава A1—1,5мас.%Мg. Прессование проводили с предварительным нагревом инструмента до 380 °С и скоростью вращения рабочего колеса 4 об/мин, что позволило осуществлять процесс деформирования в условиях, рекомендованных для алюминиевых сплавов (температура ~460 °С, скорость истечения металла ~ 9 м/мин). Коэффициент вытяжки составлял $\lambda_{\Sigma} = 6$.

В связи с невозможностью определения температуры непосредственно в очаге деформации ее измеряли на одном из элементов прессового инструмента — упоре (см. рис. 1, поз. 4), который наиболее близко









расположен к очагу деформации, образуя его нижнюю границу. При этом использовали хромель-копелевую термопару, установленную в теле упора на расстоянии 5 мм от его рабочей поверхности. Энергосиловые параметры процесса непрерывного прессования определяли пересчетом силы тока электродвигателя установки в крутящий момент.

Для сбора и обработки экспериментальных данных применялось оборудование фирмы «National Instruments». Запись, обработка и визуализация результатов опытов осуществлялись в программном комплексе LabVIEW DAQmx. Для этого в среде Lab-VIEW был разработан виртуальный прибор контроля экспериментальных данных. В соответствии с его настройками запись сигнала со всех датчиков проходила в параллельном режиме, частота опроса составляла 0,5 кГц.

Проведение серии экспериментов позволило получить сведения об изменении энергосиловых параметров процесса непрерывного прессования и соответствующих им значениях температуры на нижней границе очага деформации.

Качественно схожий характер экспериментальных зависимостей и малая величина дисперсии данных дают основание считать, что полученные графики (рис. 2) изменения крутящего момента (M) и температуры (θ) являются типичными для процесса непрерывного прессования некомпактного алюминиевого сплава с предварительным нагревом инструмента.

Анализ зависимостей, представленных на рис. 2, позволяет выделить 3 стадии процесса непрерывного прессования:

 начальная, характеризующаяся неустановившимся течением металла и максимальными значениями силовых параметров;

 основная, характерным признаком которой является установившийся режим течения металла, при котором температура очага деформации и силовые параметры остаются постоянными во времени;

— заключительная, когда прекращается пластическое течение металла, вследствие чего изучаемые параметры снижаются до начальных значений.

Необходимо отметить, что продолжительность основной стадии при соответствующем охлаждении лимитируется лишь стойкостью прессового инструмента и значительно превышает первую и третью стадии.

Рассмотрим подробно все этапы непрерывного прессования некомпактного материала и опишем



Рис. 2. График изменения силовых параметров и температуры при прессовании

№ точки	<i>М</i> , кН·м	θ, °C
1	0	42
2	2,86	120
3	4,52	290
4	6,41	385
5	5,04	460
6	5,04	460
7	0	380

протекающие во время них процессы на основе суммарного анализа результатов эксперимента и имитационного моделирования.

Участок θ —5 на рис. 2 соответствует начальной стадии прессования. На отрезке θ —1 происходят захват и запрессовка шихты в ручей вращающегося рабочего колеса прижимным роликом, что по сути аналогично процессу асимметричной прокатки с защемлением в калибре. В зоне контакта стенок ручья и подпрессованной шихты начинают действовать активные силы трения, за счет которых осуществляется подача обрабатываемого материала в контейнер до контакта с упором. Контейнер представляет собой ограниченную область пространства, образованную поверхностями рабочего колеса, матрицедержателя и входного блока (см. рис. 1).

При контакте с упором, осуществляемом в т. *1*, последовательно протекают процессы уплотнения, распрессовки и заполнения контейнера прессуемым материалом, что ведет к увеличению крутя-

щего момента (см. участок 1-2). Наблюдаемое при этом повышение температуры обрабатываемого материала обусловлено процессом передачи тепла от предварительно нагретого прессового инструмента и работой деформации. В т. 2 происходит изменение траектории деформации и начинается истечение прессуемого материала из контейнера в выходной канал матрицы. Это ведет к увеличению работы деформации и реактивных сил трения, что способствует росту не только крутящего момента, но и температуры очага деформации (см. участок 2-3). Повышение скорости истечения металла в выходном канале матрицы ведет к возрастанию величины сопротивления деформации. Это способствует увеличению объема металла в контейнере, вследствие чего растут силы реактивного трения и температура очага деформации (см. участок 3-4). Необходимо отметить, что величина крутящего момента в т. 4 достигает максимального значения. С увеличением температуры напряжение течения снижается, как следствие, уменьшается крутящий момент (см. участок 4—5). В т. 5 система достигает равновесного состояния.

Отрезок 5—6 соответствует основной стадии процесса непрерывного прессования. Объем прессуемого материала в контейнере становится постоянным, как и очаг деформации, при этом температура последнего имеет максимальное значение.

На участке 6—7 прекращается подача шихты, что приводит к освобождению контейнера от обрабатываемого материала и завершению процесса прессования.

Полученные экспериментальные данные позволили разработать и отладить 3-мерную имитационную модель непрерывного прессования некомпактного алюминиевого материала, учитывающую все описанные стадии процесса.

Теоретические исследования

Изучение особенностей изменения температуры (θ) и гидростатического давления (p) в области деформационной обработки на основной стадии процесса проводили с помощью имитационного моделирования. Численная реализация 3-мерной имитационной модели выполнена с помощью программного комплекса Deform 3D. Оценка достоверности результатов моделирования проведена путем сравнения расчетных и экспериментальных значений крутящего момента (M). Установлено, что расхождение не превысило 14 %, что позволяет говорить о корректности используемых граничных условий и применить имитационную модель для изучения процесса непрерывного прессования некомпактного алюминиевого материала.

С помощью 3-мерной имитационной модели проведены серии расчетов с различными конструктивными и технологическими параметрами процесса непрерывного прессования. При расчетах угол, характеризующий изменение траектории деформации, принимал значения в диапазоне $\Phi = 90^{\circ} \div 120^{\circ}$, коэффициент вытяжки $\lambda_{\Sigma} = 2 \div 6$, фактор трения, используемый при расчете реактивных сил трения, $m = 0, 1 \div 0, 4$.

Исследование изменения величин θ и *p* проводили вдоль линий тока. Общей особенностью для всех рассмотренных случаев непрерывного прессования является неоднородность температуры (~6 %) и гидростатического давления (~30 %) в очаге деформации.

В ходе суммарного анализа изменения θ и *p* на основной стадии прессования выявлено 7 зон (см. *I—VII* на рис. 3), качественно характеризующих протекание процесса прессования, причем их наличие характерно для всех рассмотренных вариантов изменения конструктивных и технологических параметров.

Графики изменения температуры и гидростатического давления, соответствующие условиям эксперимента и построенные по меридианной плоскости для 3 линий тока, показаны на рис. 3. Выбор линий тока обусловлен качественным изменением в характере распределения величин θ и *p*.

В зоне *I* осуществляется предварительное уплотнение некомпактного материала за счет запрессовки его прижимным роликом в ручей рабочего колеса, из-за чего в ней и последующих зонах на контактных поверхностях ручья начинают действовать активные силы трения.

В зоне *II* происходит постепенный нагрев предварительно уплотненного материала, и для нее не отмечено изменений плотности и гидростатического давления.

В зоне *III* наблюдается значительный рост гидростатического давления и, как следствие, плотности, что совместно с деформирующим усилием ведет к полному заполнению прессуемым материалом пространства между рабочим колесом и входным блоком к концу данной зоны. За счет этого увеличивается площадь контактирующих поверхностей и растет сила реактивного трения, вследствие чего происходит разогрев прессуемого материала.



Рис. 3. График изменения температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании

Расчет соответствует условиям эксперимента

I – контактная линия тока со стороны рабочего колеса;
 2 – осевая линия тока;
 3 – контактная линия тока со стороны матрицедержателя

Однако температура *IV* зоны недостаточна для выдавливания материала в зазор между наружной цилиндрической поверхностью колеса и камерой, что способствует резкому увеличению гидростатического давления, которое ведет к доуплотнению прессуемого материала.

В зоне V достигается наибольшее значение p, и одновременно с этим температура материала, обусловленная работой деформации и реактивных сил трения, достигает величины, позволяющей осуществить выдавливание материала через выходное отверстие матрицы. В ходе выдавливания из-за изменения траектории течения материала создаются интенсивные сдвиговые деформации, которые ведут к разрушению оксидных слоев на поверхности частиц, обнажению ювенильных поверхностей. Это повышает количество очагов пластической сварки и способствует более интенсивному переходу обрабатываемого материала в компактное состояние. В зоне *VI* происходит деформирование компактного материала. При этом величина гидростатического давления снижается, а температура достигает максимального значения.

Также необходимо отметить наличие зоны *VII*, которая не оказывает значимого влияния на деформацию материала в пятой зоне, но является дополнительным источником тепла из-за трения упора об облой, уходящий в зазор между ручьем и упором.

Таким образом, предложенное позонное представление дает более полное понимание процессов, происходящих в области деформационной обработки, и может быть использовано для разработки постадийной аналитической модели консолидации некомпактного алюминиевого материала при непрерывном прессовании.

Выводы

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Установлен характер изменения и получены численные значения крутящего момента (M) и температуры (θ) очага деформации (см. таблицу под рис. 2) при непрерывном прессовании (с предварительным подогревом инструмента) некомпактного материала Al—1,5мас.% Mg.

2. Выявлены особенности изменения θ и *p* в зоне деформационной обработки указанного сплава. Отмечена существенная неоднородность гидростатического давления, что может привести к неоднородности свойств получаемых заготовок.

3. На основе анализа результатов исследований выявлено 7 зон, качественно характеризующих протекание процесса непрерывного прессования некомпактного алюминиевого материала. Предложенное позонное представление дает более полное понимание процессов, происходящих в области деформационной обработки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 15-08-08032 и гранта президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук MK-3040.2015.8.

Литература

 Сергеев В.М, Горохов Ю.В., Соболев В.В., Нестеров Н.А. Непрерывное литье—прессование цветных металлов. М.: Металлургия, 1990.

- 2. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н. Загиров Н.Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. М.: МАКС Пресс, 2005.
- 3. *Green D.* Improvements in or Relating to Extrusion: Pat. 1370894 (UK). 1972.
- Green D. Continuous Extrusion-Forming of Wire Sections // J. Inst. of Metals. 1972. Vol. 100. P. 295–300.
- Pradoe J.A. Update the conform continuous extrusion process // International Wire Association. 1977. Vol. 47. P. 82–87.
- Schatzberg S.E., Seline D.W. Continuous extrusion of copper powder into wire shapes // Wire J. International. 2000. Vol. 33. No. 11. P. 96–100.
- Heywood J., Treadwell C. Aluminium alloy and composite extrusion by Conform process // Aluminum Alloys. New Technologies: Proc. Inter. Conf. Marina di Ravenna. 1993. P. 77–85.
- Cho J.R., Jeong H.S. Parametric investigation on the surface defect occurrence in CONFORM process by finite element method // J. Mater. Process. Technol. 2000. Vol. 136. P. 236—243.
- Cho J.R., Jeong H.S. Parametric investigation on the curling phenomenon in CONFORM process by three-dimensional finite element analysis // J. Mater. Process. Technol. 2001. Vol. 110. P. 53–60.
- Сергеев В.М., Шеркунов В.Г., Горохов Ю.В., Гилевич Ф.С., Милько В.Е. Силовые условия непрерывного прессования металла // Цв. металлы. 1989. No. 7. C. 113—116.
- Сергеев В.М., Шеркунов В.Г., Горохов Ю.В., Гилевич Ф.С., Довженко Н.Н. Расчет оптимальной геометрии инструмента при непрерывном прессовании металла // Металлы. 1990. No. 4. С.183—187.
- Fan Z.X., Song B.Y., YunX.B., Mohanraj J., Barton D.C. An analysis of the contact stress distribution at the surface of the tooling during the CONFORM process // J. Process Mech. Eng. Pt. E. 2009. Vol. 223. P. 223–243.
- Шестаков Н.А., Субич В.Н., Демин В.А. Уплотнение, консолидация и разрушение пористых материалов. М.: Физматлит, 2011.
- Maddock B. Structure and Development of a Computer Model to Simulate the Conform Process // Mater. of 7-th Inter. Aluminum Extrusion Technical Seminar (May 2000). Chicago. Vol. 1. P. 519–531.
- Stadelmann C. Extrusion von Metallpulvern durch kontinuierliches Pulverstrangpressen: Doctoral Thesis. Universität Erlangen—Nürnberg zur Erlangung des Grades. 2009.
- Clode M.P., Carr N., Ahmad H. Simulation and Analysis of Deformation in Conform Extrusion // Mater. of 6-th Inter. Aluminum Extrusion Technical Seminar. Chicago. May 1996. Vol. 2. P. 441–448.

 Белевич А.В., Бабин Д.М., Гладков Ю.А., Аборкин А.В., Захаров А.А. Моделирование и исследование технологических процессов обработки металлов давлением. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2012.

References

- Sergeev V.M, Gorokhov Yu.V., Sobolev V.V., Nesterov N.A. Nepreryvnoe lit'e-pressovanie tsvetnykh metallov [Continuous casting-molding of nonferrous metals.]. Moscow: Metallurgiya, 1990.
- Sidel'nikov S.B., Dovzhenko N.N. Zagirov N.N. Kombinirovannye i sovmeshchennye metody obrabotki tsvetnykh metallov i splavov [Combined processing methods and combinations of nonferrous metals and alloys]. Moscow: MAKS Press, 2005.
- Green D. Improvements in or Relating to Extrusion: Pat. 1370894 (UK). 1972.
- Green D. Continuous Extrusion-Forming of Wire Sections. J. Inst. of Metals. 1972. Vol. 100. P. 295–300.
- 5. *Pradoe J.A.* Update the conform continuous extrusion process. *International Wire Association*. 1977. Vol. 47. P. 82–87.
- Schatzberg S.E., Seline D.W. Continuous extrusion of copper powder into wire shapes. Wire J. International. 2000. Vol. 33. No. 11. P. 96–100.
- Heywood J., Treadwell C. Aluminium alloy and composite extrusion by Conform process. In: *Aluminum Alloys. New Technologies:* Proc. Inter. Conf. Marina di Ravenna. 1993. P. 77–85.
- Cho J.R., Jeong H.S. Parametric investigation on the surface defect occurrence in CONFORM process by finite element method. J. Mater. Process. Technol. 2000. Vol. 136. P. 236– 243.
- 9. *Cho J.R., Jeong H.S.* Parametric investigation on the curling phenomenon in CONFORM process by three-dimensional

finite element analysis. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 110. P. 53–60.

- Sergeev V.M., Sherkunov V.G., Gorokhov Yu.V., Gilevich F.S., Mil'ko V.E. Silovye usloviya nepreryvnogo pressovaniya metalla [Power conditions of continuous extrusion of metal]. Tsvetnye metally. 1989. No. 7. P. 113–116.
- Sergeev V.M., Sherkunov V.G., Gorokhov Yu.V., Gilevich F.S., Dovzhenko N.N. Raschet optimal'noi geometrii instrumenta pri nepreryvnom pressovanii metalla [The calculation of the optimum geometry of the tool in continuous extrusion of metal]. Metally. 1990. No. 4. P. 183–187.
- Fan Z.X., Song B.Y., YunX.B., Mohanraj J., Barton D.C. An analysis of the contact stress distribution at the surface of the tooling during the CONFORM process. J. Process Mech. Eng. Pt. E. 2009. Vol. 223. P. 223–243.
- Shestakov N.A., Subich V.N., Demin V.A. Uplotnenie, konsolidatsiya i razrushenie poristykh materialov [Compaction, consolidation and destruction of porous materials]. Moscow: Fizmatlit, 2011.
- Maddock B. Structure and Development of a Computer Model to Simulate the Conform Process. In: Mater. of 7-th Inter. Aluminum Extrusion Technical Seminar (May 2000). Chicago. Vol. 1. P. 519–531.
- Stadelmann C. Extrusion von Metallpulvern durch kontinuierliches Pulverstrangpressen: Doctoral Thesis. Universität Erlangen—Nýrnberg zur Erlangung des Grades. 2009.
- Clode M.P., Carr N., Ahmad H. Simulation and Analysis of Deformation in Conform Extrusion. In: Mater. of 6-th Inter. Aluminum Extrusion Technical Seminar (May 1996). Chicago. Vol. 2. P. 441–448.
- Belevich A.V., Babin D.M., Gladkov Yu.A., Aborkin A.V., Zakharov A.A. Modelirovanie i issledovanie tekhnologicheskikh protsessov obrabotki metallov davleniem [Simulation and research of technology of metal forming processes]. Vladimir: Vladimir State University, 2012.

УДК 621.746 + 621.771

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-30-35

УСТАНОВКА СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛОС

© 2015 г. О.С. Лехов, И.В. Лисин

Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 11.04.14 г., доработана 10.02.15 г., подписана в печать 16.07.15 г.

Приведены результаты исследования нового совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для получения биметаллических полос. Предложена методика расчета параметров технологического процесса и установки для производства биметаллических полос. Определены напряжения в очаге деформации металла плакировочного слоя при получении биметалла сталь—алюминий. Для оценки новой технологии и качества биметалла проведены экспериментальные исследования получения на опытной установке биметалла сталь—алюминий.

Ключевые слова: биметалл, плакирование, сталь, алюминий, совмещенный процесс, непрерывное литье, деформация, кристаллизатор, стенка-боек, напряжение, конечный элемент, модуль, структура металла.

Лехов О.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры автомобилей и подъемно-транспортных машин РГППУ (620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11). E-mail: MXLehov@yandex.ru. **Лисин И.В.** – соискатель ученой степени канд. техн. наук РГППУ. E-mail: liv 41@mail.ru.

Для цитирования: Лехов О.С., Лисин И.В. Установка совмещенного процесса непрерывного литья и деформации

для производства биметаллических полос // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 30–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-30-35.

Lekhov O.S., Lisin I.V.

An installation for the combined continuous casting and deformation for the production of bimetallic strips

The results of studying a new combined process of continuous casting and deformation for manufacturing bimetallic strips are presented. A procedure for calculating parameters of the manufacturing process and installation for the production of bimetallic strips is proposed. Stresses in the deformation region of metal of the cladding layer when producing steel—aluminum bimetal are determined. To evaluate a new manufacturing technology of bimetallic strips and bimetal quality, experimental investigations of fabricating steel—aluminum bimetal using a pilot installation are performed.

Keywords: bimetal, cladding, steel, aluminum, combined process, continuous casting, deformation, crystallizer, wall-face, finite element, module, metal structure.

Lekhov O.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of Vehicles and Handling Machines, Russian State Vocational Pedagogical University (RSVPU) (Russia, 620012, Ekaterinburg, Mashinostroiteley str., 11). E-mail: MXLehov38@yandex.ru. Lisin I.V. – Competitor for academic degree of Cand. Sci., RSVPU. E-mail: liv 41@mail.ru.

Citation: *Lekhov O.S., Lisin I.V.* Ustanovka sovmeshchennogo protsessa nepreryvnogo liť ya i deformatsii dlya proizvodstva bimetallicheskikh polos. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 30–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-30-35.

Введение

Основное направление развития цветной металлургии на современном этапе — создание принципиально новых процессов и установок, позволяющих существенно снизить расходы топлива и электроэнергии, капитальные и эксплуатационные затраты, а также улучшить качество металлопродукции. Широкое применение в различных областях техники находят биметаллы. Их использование позволяет достичь не только качественно новых свойств изделий, но и существенной экономии дорогостоящих материалов и прежде всего цветных металлов [1-6].

Возрастающие потребности в биметаллах и требования к улучшению их качества вызвали необходимость создания высокопроизводительных процессов их производства. В работе [1] отмечается, что разработаны технологии холодного плакирования широкого класса биметаллов: сталь + медные сплавы, сталь + алюминиевые сплавы, сталь + никелевые сплавы, которые находят широкое применение в электронной, электротехнической, автомобильной, оборонной отраслях промышленности. К основным технологическим задачам в развитии этих процессов относятся увеличение ширины биметаллических листов, производимых рулонным методом, а также получение биметалла с повышенной толщиной плакировочных слоев (до 10—15 % от толщины основного слоя).

Таким образом, целью настоящей работы являлись определение параметров технологического процесса и установки для производства биметаллических полос, а также исследование напряженнодеформированного состояния в очаге деформации метала плакирующего слоя при получении биметалла сталь—алюминий.

Технология производства биметаллических полос

Изложенные выше проблемы производства биметаллических листов могут быть успешно решены с использованием принципиально новой установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации (НЛД) [7—9]. Разработана и запатентована [10] ресурсосберегающая технология производства биметаллических полос на установке совмещенного процесса непрерывного литья и деформации (рис. 1). Она включает подачу в неразъемный кристаллизатор металла плакировочного слоя в жидком состоянии (например, сплава алюминия) и предусматривает в разъемной части сборного кристаллизатора соединение полосы второго металла (стали) в твердом состоянии с кристаллизующейся оболочкой плакирующего слоя путем обжатия с высокой степенью деформации и последующей калибровкой биметаллической полосы (см. рис. 1). Следует отметить, что скорость непрерывного литья, равная скорости прохождения полосы основного металла через неразъемный кристаллизатор, определяется заданной толщиной плакирующего слоя.

Таким образом, предлагаемый способ предусматривает пропускание полосы основного металла через расплав металла плакирующего слоя, который подается в водоохлаждаемый неразъемный кристаллизатор, с последующей деформацией стенками-бойками затвердевшего биметаллического слитка.

Основные преимущества предлагаемой технологии:



Рис. 1. Способ получения биметаллической полосы *I* – неразъемный кристаллизатор; *2*, *3* – стенки-бойки разъемного кристаллизатора; *4*, *5* – направляющие ролики; *6* – тянущие ролики; *7* – расплав металла плакирующего слоя; *8* – оболочка плакирующего металла; *9* – полоса основного металла

 повышение качества биметалла за счет обжатия стенками-бойками биметаллического слитка с высокой степенью деформации, что обеспечивает надежное сцепление слоев и получение мелкозернистой однородной структуры металла плакирующего слоя;

 – расширение сортамента биметаллических полос;

 повышение производительности процесса непрерывного литья и деформации биметаллических полос за счет получения их за один проход и в одной установке.

Параметры установки НЛД

Определим соотношение между скоростью прохождения биметаллической полосы (v_1 , м/мин) и толщиной корочки (δ , м) металла плакирующего слоя. Величина δ находится по формуле

$$\delta = k\sqrt{\tau},\tag{1}$$

где *k* — коэффициент кристаллизации; т, мин — время кристаллизации, равное

$$\tau = H/v_1, \tag{2}$$

где *H* — высота расплава металла в неразъемном кристаллизаторе, м.

Подставив (2) в уравнение (1), получим

$$\delta = k \sqrt{H/v_1},\tag{3}$$

отсюда

$$v_1 = k^2 H / \delta^2 \,. \tag{4}$$

Следует отметить, что толщина корочки биметаллического слитка, выходящего из неразъемного кристаллизатора, определяется заданной толщиной плакирующего слоя и степенью его деформации стенками-бойками, обеспечивающей надежное сцепление слоев биметалла.

Длина неразъемного кристаллизатора равна

$$l_1 = v_1 \tau + l_0, \tag{5}$$

где *l*₀ — величина кристаллизатора, определяемая на основании экспериментальных данных.

Длина стенок-бойков разъемной части сборного кристаллизатора определяется по формуле

$$l_2 = \frac{H_0 - h}{2 \operatorname{tg} \alpha},\tag{6}$$

где H_0 — высота оболочки плакирующего слоя, мм; h — толщина биметаллической полосы, мм; α — угол наклона рабочей поверхности стенки-бойка, град.

Величина подачи (*S*, мм) биметаллического слитка стенками-бойками кристаллизатора составит

$$S = e/tg\alpha, \tag{7}$$

где *е* — величина эксцентриситета эксцентриковых валов, мм.

Частота вращения (*n*, об/мин) эксцентриковых валов установки будет равна

$$n = \frac{v_1 \cdot 10^3}{S}.$$
 (8)

Мощность приводного электродвигателя установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации [7] находится по уравнению

$$N = \frac{0.105 Pne}{2\eta},\tag{9}$$

где *P* — сила деформации, кН; η — коэффициент полезного действия линии привода.

Методика расчета напряженно-деформированного состояния

Для оценки новой технологии производства биметаллических полос было определено напряженно-деформированное состояние металла плакирующего слоя в очаге деформации при получении биметалла сталь—алюминий [8, 9].

Толщина полосы из стали принята равной 5 мм, ее температура — 300 °С. Толщина слоя алюминия на стальной полосе была 0,5 мм, а его температура — 600 °С. Коэффициент трения между стальной полосой и слоем алюминия составлял 1,0, а между алюминием и стенкой-бойком — 0,1. Толщина оболочки плакирующего слоя из алюминия $\sigma =$ = 3 мм, а скорость вытягивания оболочки с жид-



Рис. 2. Расчетная схема совмещенного процесса непрерывного литья и деформации при получении биметалла сталь—алюминий

кой фазой из неразъемного кристаллизатора $v_1 = 8 \text{ м/мин}.$

Расчетная схема процесса НЛД показана на рис. 2. При расчете со стороны внутренней поверхности очага деформации задавались статические граничные условия в виде ферростатического давления, равного 0,01 МПа. На внешней поверхности плакирующего слоя из алюминия температура была 530 °С. При этой температуре модуль упругости алюминия E = 1088 МПа, модуль упрочнения $E_1 = 0,163$ МПа и предел текучести $\sigma_{\rm T} = 12,3$ МПа; для стенки-бойка приняты E = 210 ГПа и коэффициент Пуассона p = 0,3; для плакирующего слоя p = 0,35.

Результаты расчета получены решением задачи механики сплошной среды методом конечных элементов [11—15], а именно: использована объемная постановка контактной задачи теории упругопластичности при наличии больших деформаций и перемещений. Для стенки-бойка задавались перемещения, равные 5 мм, в направлениях, противоположных положительным направлениям осей *X* и *Z*.

В качестве конечного элемента использован 20узловой объемный твердотельный конечный элемент SOLID 95 [8] размером от 0,5 до 1 мм.

Обсуждение результатов

Результаты расчета напряженно-деформированного состояния металла плакирующего слоя из алюминия в очаге деформации представлены в виде эпюр напряжений σ_x , σ_y , σ_z в направлении осей X, Y и Z соответственно.

На рис. 3 и 4 представлены закономерности распределения нормальных и касательных напряжений. Выборочные результаты по максимальным напряжениям (σ, МПа) по поверхности контакта плакирующего слоя в зоне очага деформации со стенкой-бойком приведены ниже:

σ_x	22
σ _y	12
σ _z	16
σ _{zx}	5

Отрицательные значения напряжений означают, что на контактной поверхности биметаллической полосы со стенкой-бойком они сжимающие.

Полученные данные свидетельствуют о благоприятной схеме напряженного состояния в очаге деформации при изготовлении биметалла сталь—



Рис. 3. Характер напряжения по осям *X* (*a*) и *Z* (*б*) вдоль линии *1*–2 (см. рис. 2) очага деформации



Рис. 4. Характер касательных напряжений вдоль линии *1*–*2*–*3* (см. рис. 2) очага деформации

алюминий. Как следует из представленных эпюр напряжений (см. рис. 3 и 4), металл плакирующих слоев находится практически в условиях всестороннего сжатия. Таким образом, циклическая деформация биметаллической полосы с высоким уровнем сжимающих напряжений на ее контакте со стенкойбойком сборного кристаллизатора обеспечивает интенсивную пластическую деформацию плакирующих слоев из алюминия, что способствует их надежному сцеплению и получению мелкозернистой структуры плакирующего Al-слоя.

Экспериментальное исследование

Для оценки новой технологии производства биметаллических полос и качества биметалла проведены экспериментальные исследования качества поверхности и прочности сцепления слоев биметалла сталь—алюминий на лабораторной установке. В ходе эксперимента в кристаллизатор заливали расплав алюминия и одновременно через него пропускали стальную полосу толщиной 5 мм. В разъемной части кристаллизатора кристаллизующиеся корочки плакирующего слоя соединяли с основной полосой по всему ее периметру и подвергали циклической деформации подвижными стенками-бойками с последующей калибровкой.

Расстояние между рабочими поверхностями калибрующего участка кристаллизатора было равно 6 мм, поэтому толщина плакирующего слоя составила 0,5 мм.

Основным преимуществом предлагаемой технологии в сравнении с существующими является то, что она позволяет получить плакирующий слой одинаковой толщины по всему периметру основной полосы. Это особенно важно при изготовлении биметалла типа сталь—медь и т.п. для электротехнической промышленности.

Заключение

Предложен и обоснован принципиально новый метод непрерывного литья и деформации для получения биметаллических полос. Внедрение в производство установки совмещенного процесса непрерывного литья и деформации позволит создать ресурсосберегающие технологии, существенно увеличить производительность, расширить сортамент и повысить качество непрерывных биметаллических полос.

Литература

- Кузнецов Е.В., Кобелев А.Г. Биметаллы: современные технологии и применение // Пластическая деформация сталей и сплавов: Сб. науч. тр. М.: Изд-во МИСиС, 1996. С. 296—302.
- 2. Кузнецов Е.В. Основные направления развития техно-

логии производства биметаллов // Теория и технология процессов пластической деформации: Сб. тр. науч.-техн. конф. М.: Изд-во МИСиС, 1997. С. 111— 119.

- Король В.К., Гильденгорн М.С. Основы технологии производства многослойных металлов. М.: Металлургия, 1970.
- 4. *Кобелев А.Г.,Потапов И.Н., Кузнецов Е.В.* Технология слоистых металлов. М.: Металлургия, 1991.
- 5. *Кузнецов Е.В.* Металлические композиции. М.: Металлургия, 1992.
- Стулов В.В., Одиноков В.И. Исследование получения непрерывно-литых кованых армированных заготовок // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1997. No. 2. C. 20—22.
- Лехов О.С. Способ непрерывного литья заготовок и устройство для его осуществления: Пат. 2077407 (РФ). 2000.
- Лехов О.С., Комратов Ю.С. Совмещенные процессы непрерывного литья и деформации для производства проката. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
- Лехов О.С., Комратов Ю.С., Туев М.Ю. Исследование совмещенного процесса непрерывного литья и деформации для получения листа из алюминия // Производство проката. 2009. No. 6. С. 41—43.
- Лехов О.С. Способ получения биметаллической полосы: Пат. 2064364 (РФ). 2000.
- 11. ANSYS. Structural analysis Guide. Rel.6.0.http//www. cadfern.ru
- 12. Оден Дж. Конечные элементы в нелинейной механике сплошных сред. М.: Мир, 1976.
- 13. Галлагер Р. Метод конечных элементов. М.: Мир, 1984.
- 14. Зенкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986.
- 15. *Норри Д., Фриз Ж.* Введение в метод конечных элементов. М.: Мир, 1981.

References

- Kuznecov E.V., Kobelev A.G. Bimetall: sovremenniy tekhnologii i primenenie. In: *Plasticheskja deformacia staley i splavov* [Bimetals: morden technologies and application. In: *Plastic deformation staly and alloys*]. Moscow: MISiS, 1996. P. 296–302.
- Kuznecov E.V. Osnovniye napravlenia razvitia tekhnologii proizvodstva bimetallov. In: *Teoria i tekhnologia processov* plasticheskoi deformacii [The principal directions of development technology of the production bimetals. In: *Theory* and technology of processes of plastic deformation]. Moscow: MISIS, 1997. P. 111–119.

- 3. *Korol V.K., Gildengorn M.S.* Osnoviy tekhnologii proizvodstva mnogosloinukh metallov [The basis technology of the production multilayer metals]. Moscow: Metallurgia, 1970.
- 4. *Kobelev A.G., Potapov I.N., Kuznecov E.V.* Tekhnologia sloistiykh metallov [The technology of the layered metals]. Moscow: Metallyrgia, 1991.
- 5. *Kuznecov E.V.* Metallicheskie kompozicii [The metall compositions]. Moscow: Metallurgia, 1992.
- Stulov V.V., Odinokov V.I. Issledovanie poluchenia nepreriyvnolitiykh kovanniykh armirovanniykh zagotovok [Research receipt continuously cast reinforced forged blanks]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgia.* 1997. No. 2. P. 20–22.
- Lekhov O.S. Sposob nepreriyvnogo litia zagotovok i ystroistvo dlia ego osuchhestvlenia [Method of continuous casting of ingots and installation for it realization]: Pat. 2077407 (RF). 2000.
- Lekhov O.S., Komratov Yu.S. Sovmechhenniye processiy nepreriyvnogo litia I deformacii dlia proizvodstva prokata [The combined processes of continuous castind and deformation for production the rolled metal]. Ekaterinburg: UGTU–UPI, 2009.

- Lekhov O.S., Komratov Yu.S., Tuev M.Yu. Issledovanie sovmechhennogo processa nepreriyvnogo litia i deformacii dlia poluchenia lista iz aluminia [Investigation of the combined process of continuous casting and deformation for obtaining the sheet from aluminum]. *Proizvodstvo prokata*. 2009. No. 6. P. 41–43.
- Lekhov O.S. Sposob poluchenia bimetallicheskoi polosiy [Method of obtaining the bemetall strip]: Pat. 2064364 (RF). 2000.
- 11. ANSYS. Structural analysis Guide. Rel.6.0.http//www. cadfern.ru
- 12. *Oden D.* Konechniye elementiy v nelineinoi mekhanike sploshiykh sred [Finite elements in nonlinear continuum mechanics]. Moscow: Mir, 1976.
- 13. *Gallager R*. Metod konechniykh elementov [Method of finite elements]. Moscow: Mir, 1984.
- Zenkevich O., Morgan K. Konechniye elementiy i aproksimasia [Finite element and approximation]. Moscow: Mir, 1986.
- 15. *Norri D., Friz G.* Vvedenie v metod konechniykh elementov [The introduction in method of finite elements]. Moscow: Mir, 1981.
УДК 673.15 + 620.172.2

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-36-42

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА В-1461 НА КРИСТАЛЛОГРАФИЮ СТРУКТУРЫ И АНИЗОТРОПИЮ СВОЙСТВ

© 2015 г. Я.А. Ерисов, Ф.В. Гречников, М.С. Оглодков

Самарский государственный аэрокосмический университет (СГАУ) им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), г. Москва

Статья поступила в редакцию 10.06.15 г., доработана 26.08.15 г., подписана в печать 31.08.15 г.

Приведены результаты исследования влияния режимов изготовления листов толщиной 1,5, 2,0 и 3,0 мм из Al–Li-сплава B-1461 на микроструктуру, кристаллографическую ориентацию и анизотропию свойств. Установлено, что для всех изученных образцов характерна деформированная структура, при этом листы толщиной 3,0 мм имеют частично рекристаллизованную структуру, толщиной 2,0 мм – нерекристаллизованную, а толщиной 1,5 мм – в основном рекристаллизованную. Преимущественной кристаллографической ориентировкой образцов толщиной 1,5 мм – в основном рекристаллизованную. Преимущественной кристаллографической ориентировкой образцов толщиной 1,5 мм является [110](200), 2,0 мм – 110 и 3,0 мм – [210](110). Все листы независимо от толщины обладают незначительной анизотропией свойств, при этом для них характерны крайне низкие значения показателя анизотропии ($\mu < 0,4$). Это и определяет склонность алюминий-литиевых сплавов к преимущественному развитию деформации по толщине листа, приводящей к преждевременному его утонению и снижению допустимого формоизменения при вытяжке и обтяжке.

Ключевые слова: прокатка, термическая обработка, алюминий-литиевый сплав, B-1461, кристаллографическая ориентация, механические свойства, анизотропия, микроструктура.

Ерисов Я.А. – канд. техн. наук, вед. инженер НИЛ-37 СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Гречников Ф.В. – чл.-кор. РАН, докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обработки металлов давлением СГАУ. Тел.: (846) 337-53-81. Факс: (846) 337-82-79. E-mail: gretch@ssau.ru.

Оглодков М.С. – канд. техн. наук, стар. науч. сотр. НИЛ-37 СГАУ; ст. науч. сотр. ФГУП «ВИАМ» (105005, г. Москва, ул. Радио, 17). E-mail: ogmih83@mail.ru.

Для цитирования: *Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Оглодков М.С.* Влияние режимов изготовления листов из сплава B-1461 на кристаллографию структуры и анизотропию свойств // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 36–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-36-42.

Erisov Ya.A., Grechnivov F.V., Oglodokov M.S.

The influence of fabrication modes of sheets of V-1461 alloy on the structure crystallography and anisotropy of properties

The results of studying the influence of manufacturing modes of sheets 1,5, 2,0 and 3,0 mm thick made of V-1461 Al–Li alloy on the microstructure, crystallographic orientation, and anisotropy of properties are presented. It is established that the deformed structure is characteristic of all studied samples, and sheets 3.0 mm thick have partially recrystallized structure, those 2,0 mm thick have unrecrystallized structure, and those 1,5 mm thick have mainly recrystallized structure. The preferential crystallographic orientation of the samples 1,5 mm thick is [110](200), that of samples 2,0 mm thick is 110, and that of 3,0 mm thick is [210](110). All the sheets possess insignificant anisotropy of properties irrespective of thickness, and extremely low anisotropy index ($\mu < 0,4$) is characteristic of them. These facts determine the liability of aluminum–lithium alloys to the preferential development of deformation over the sheet thickness, which leads to its premature thinning and lowers admissible forming in the course of drawing and stretching.

Keywords: rolling, thermal treatment, aluminum–lithium alloy, V-1461, crystallographic orientation, mechanical properties, anisotropy, microstructure.

Erisov Ya.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior Engineer of NIL-37 of Samara State Aerospace University (SSAU)

(443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: yaroslav.erisov@mail.ru.

Grechnikov F.V. – Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, Head of Metal Forming Department of SSAU. E-mail: gretch@ssau.ru.

Oglodkov M.S. – Senior Researcher of NIL-37 of SSAU, Senior Researcher of All-Russia Institute of Aviation Materials (105005, Russia, Moscow, Radio str., 17). E-mail: ogmih83@mail.ru.

Citation: *Erisov Ya.A., Grechnikov F.V., Oglodkov M.S.* Vliyanie rezhimov izgotovleniya listov iz splava V-1461 na kristallografiyu struktury i anizotropiyu svoistv. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 36–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-36-42.

Введение

Одной из приоритетных задач развития аэрокосмической отрасли является снижение веса конструкций летательных аппаратов и ракетно-космической техники. Поэтому создание новых материалов с пониженной плотностью, повышенными жесткостью и прочностью, а также с высокими ресурсными характеристиками при возможности изготовления из них широкой номенклатуры изделий является весьма актуальной задачей. С этой точки зрения представляют интерес алюминиевые сплавы, легированные литием, которые по сравнению с широко используемыми в аэрокосмической технике марками Д16, АК4-1, В95 и АМг6 имеют пониженную на 7-13 % плотность при более высоких показателях модуля упругости, пределов прочности и текучести при комнатной и повышенной температурах (до 150 °C), а также сопротивления малоцикловой усталости и коррозионной стойкости [1-4].

Однако широкое применение Al—Li-сплавов в конструкции летательных аппаратов сдерживается из-за их низкой технологичности при изготовлении полуфабрикатов, которая является следствием текстурообразования при прокатке, и возникновения значительной анизотропии свойств, обуславливающей повышенный расход металла, ограничение предельно допустимой деформации, искажение размеров деталей и т.д. [5, 6].

Исследования показывают, что основной причиной формирования в листах из алюминиевых сплавов неблагоприятной кристаллографической ориентации структуры являются, как правило, нерациональные термомеханические режимы прокатки [6—8]. Так, в горячекатаных плитах из сплава В-1461 в большинстве случаев формируется волокнистая, неоднородная по толщине структура, а в холоднокатаных листах — преимущественно нерекристаллизованная [9]. При такой структуре сохраняется анизотропия механических свойств как относительно направления прокатки, так и по толщине, что негативно сказывается на механических свойствах, характеристиках вязкости разрушения и т.д.

Одним из решений данной проблемы является формирование в плитах и листах однородной структуры с равновероятным распределением зерен по кристаллографическим ориентациям (ослабление или отсутствие текстуры), что приводит к снижению анизотропии механических свойств. Например, в работах отечественных и зарубежных авторов определенное внимание уделяется созданию технологии изготовления и термической обработки плит и листов из Al—Li-сплавов с целью ослабления текстуры [10—12].

Альтернативным подходом к решению указанной задачи является не ослабление текстуры на стадии производства полуфабрикатов, а, наоборот, создание в листах эффективной кристаллографической ориентации структуры, обеспечивающей интенсификацию процессов формообразования заготовок и повышение эксплуатационных характеристик изделий [6, 13]. В частности, создание рациональной кристаллографии структуры может изменить соотношение между деформациями в пользу той, увеличение которой приведет к повышению предельных возможностей листов в процессах вытяжки, гибки и обтяжки [6].

Однако развитие данного направления сдерживается из-за отсутствия исследований по управлению формированием кристаллографической ориентации структуры при прокатке Al—Li-сплавов. В связи с этим в настоящей статье рассматриваются результаты анализа текстурного и структурного состояний, а также анизотропии механических свойств листов из алюминий-литиевого сплава B-1461, изготовленных в различных термомеханических условиях.

Методика исследований

Исследования проводили на листах из сплава В-1461, полученных по следующим термомеханическим режимам (химический состав изучаемых образцов приведен в табл. 1).

1. Лист толщиной h = 3,0 мм с технологической плакировкой. После гомогенизации ($t = 525 \div 550$ °C) слиток сечением 225×950 мм прокатывали при температуре 440—460 °C до толщины 6,5 мм, затем горячекатаную полосу разрезали на «карточки». После предварительного отжига ($t = 435 \div 450$ °C, $\tau = 1$ ч) карточки прокатывали вхолодную до h = 3,0 мм без промежуточного отжига.

2. Лист толщиной **2,0** мм без плакировки. После гомогенизации (520—535 °C) слиток сечением 300× ×1100 мм прокатывали при $t = 440 \div 460$ °C до толщины 6,5 мм со смоткой в рулон. После предварительного отжига (435—450 °C, 1 ч) рулон прокатывали вхолодную до толщины 4,0 мм, проводили промежуточный отжиг (435—450 °C, 1 ч) и докатывали до h = 2,0 мм.

3. Лист толщиной 1,5 мм с технологической плакировкой. После двухступенчатой гомогенизации

Обработка металлов давлением

	_			•	-										
Nº	Содержание химических элементов, мас.%														
обр.	Cu	Li	Mg	Zn	Zr	Sc	Si	Fe	Mn	Ti	Ni	Be	Na	Ce	Al
1	2,8	1,8	0,50	0,50	0,08	0,09	0,02	0,10	0,30	0,019	0,08	0,016	0,0011	0,028	Ост.
2	2,9	1,7	0,60	0,51	0,08	0,08	0,04	0,07	0,30	_	0,07	0,012	0,0009	0,028	Ост.
3	2,7	1,7	0,38	0,63	0,08	0,07	0,02	0,06	0,24	_	0,05	0,005	0,0010	0,030	Ост.

Таблица 1 Химический состав исследуемых образцов из сплава В-1461

(на первой — температура была на 70—100 °С ниже температуры неравновесного солидуса, а на второй — на 20—30 °С ее выше) слиток сечением 300× ×1100 мм прокатывали вгорячую в 2 этапа (с повышением температуры прокатки на 40—60 °С по достижении промежуточной толщины) до h = 6,5 мм со смоткой в рулон. После предварительного отжига (435—450 °С, 1 ч) рулон прокатывали вхолодную до толщины 4,0 мм, проводили промежуточный отжиг (435—450 °С, 1 ч) и докатывали до h = 1,5 мм.

После холодной прокатки все листы (независимо от режима) подвергались окончательной термической обработке — закалке с охлаждением в воду. Нагрев до 530—533 °С производился в селитровой ванне.

Для анализа микроструктуры из полученных листов (h = 1,5, 2,0 и 3,0 мм) изготавливались шлифы поперечного к направлению прокатки (НП) сечения образцов, которые подвергались последующему травлению в хлорном железе. Исследование проводилось на инвертированном оптическом микроскопе с программно-аппаратным комплексом Leica Q550MW («Leica Microsystems GmbH», Германия).

Текстурные измерения в виде построения полюсных фигур осуществлялись на закаленных образцах, вырезанных из листов, в серединных плоскостях по толщине листа. Плоскость съемки полюсных фигур была параллельна плоскости прокатки. Текстура в виде неполной полюсной фигуры (200) была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра D/MAX-2500 («Rigaku», Япония) в Со K_{α} -излучении. Измеряли по одному образцу каждой толщины.

Для изучения анизотропии механических свойств образцы вырезались в 3 направлениях под углами $\alpha = 0$, 45 и 90° к НП (по 3 образца на каждое направление) согласно методике, изложенной в [6]. Размеры образцов выбирались по ГОСТ 11701-84 и ГОСТ 1497-84 [14, 15] в зависимости от толщины листа. Испытания проводились на электромеханической испытательной машине LFMZ-250 («Walter + Bai AG», Швейцария); скорость растяжения составляла 1 мм/мин.

Для оценки анизотропии использовался коэффициент поперечной деформации (μ), представляющий собой отношение логарифмической деформации по ширине (e_b) к деформации по длине (e_l) образца [6]:

$$\mu = -e_b/e_l.$$

При этом значения показателя μ изменяются от 0 до 1. При равенстве приращений деформаций по ширине и толщине металл изотропен ($\mu = 0,5$). Определение поперечных деформаций для вычисления показателей анизотропии осуществлялось при помощи специальных экстензометров.

Результаты и их обсуждение

Как видно из приведенных на рис. 1 микроструктур, для листов всех 3 рассматриваемых толщин (1,5, 2,0 и 3,0 мм) характерна деформированная структура: наблюдаются вытянутые вдоль НП зерна (увеличение 200[×]), видны полосы скольжения внутри отдельных зерен (500[×]). При этом листы с h = 3,0 мм имеют частично рекристаллизованную структуру, с h = 2,0 мм — нерекристаллизованную, а с h = 1,5 мм преимущественно рекристаллизованную.

Отсутствие рекристаллизации в образце толщиной 2 мм объясняется особенностями технологии прокатки. В данном случае степень деформации при холодной прокатке листов наименьшая по сравнению с другими образцами, поэтому и рекристаллизация в них практически не протекает.

На дифрактограммах (рис. 2) всех 3 образцов наблюдается «фон», что свидетельствует о высокой плотности дислокаций. При этом лист толщиной 2,0 мм обладает более высокой плотностью по сравнению с остальными.



Рис. 1. Микроструктуры листов из В-1461 толщиной 3,0 (*a*), 2,0 (*б*) и 1,5 мм (*в*)

Пики на прямых полюсных фигурах (рис. 3) образцов толщиной 1,5 и 3,0 мм свидетельствуют о наличии рекристаллизованных зерен, которые в образце с h = 2,0 мм отсутствуют. По полюсным фигурам были определены преимущественные кристаллографические ориентировки.

Ввиду размытости полюсной фигуры листа с h = 1,5 мм по ней сложно сделать вывод о текстуре

листа, но из дифрактограммы следует, что плоскость прокатки совпадает с кристаллографической плоскостью (200), а направление прокатки — с [110], т.е. в данном образце преобладает ориентировка [110](200).

В листе с h = 2,0 мм плоскость прокатки близка к кристаллографической плоскости (110), а направление — к [110], т.е. преобладает ориентировка





110. В образце с h = 3,0 мм плоскость прокатки также совпадает с кристаллографической плоскостью (110), а направление — с [210], т.е. преобладает ориентировка [210](110).

При испытании на растяжение определялись временное сопротивление ($\sigma_{\rm B}$), предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и показатель анизотропии (μ). Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, закаленные листы из Al—Li-сплава B-1461 обладают незначительной анизотропией свойств. Однако малые значения $\mu < 0,4$



Рис. 3. Прямые полюсные фигуры (200) листов из сплава В-1461 толщиной 3,0 (*a*), 2,0 (*б*) и 1,5 мм (*в*)

свидетельствуют о крайне низких деформационных возможностях проката (невысокая степень вытяжки, отбортовки и т.д.).

Обработка металлов давлением

Таблица 2 Анизотропия механических свойств листов из сплава B-1461

<i>h</i> , мм	α, град	σ _{0,2} , МПа	σ _в , МПа	μ
	0	514,58	552,32	0,38
3,0	45	443,19	511,89	0,35
	90	483,87	537,63	0,34
2.0	0	497,99	547,92	0,33
2,0	45	410,11	467,67	0,37
	0	469,62	499,98	0,36
1,5	45	429,02	491,48	0,36
	90	461,59	518,48	0,35

Заключение

Как показали проведенные исследования, в листах из Al—Li-сплава B-1461 преобладают кристаллографические ориентировки с низкими значениями показателя анизотропии ($\mu < 0,4$). Это обстоятельство в конечном итоге и определяет склонность данных материалов к преимущественному развитию деформации по толщине листа, приводящей к преждевременному его утонению и снижению допустимого формоизменения при вытяжке и обтяжке.

Литература

- Фридляндер И.Н., Шамрай В.Ф., Ширяева Н.В. Фазовый состав и механические свойства сплавов алюминия с магнием и литием // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. No. 2. C. 153—156.
- Starke E.A., Staley J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft // Progress Aerospace Sci. 1996. Vol. 32. P. 131–172.
- Wanhill R.J.H. Status and prospects for aluminium-lithium alloys in aircraft structures // Int. J. Fatigue. 1994. Vol. 16(1). P. 3–20.
- Гуреева М.А., Грушко О.Е., Овчинников В.В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств // Заготовительные пр-ва в машиностроении. 2009. No. 3. C. 11–21.
- Mizeraa J., Drivera J.H., Jezierskab E., Kurzydlowski K.J. Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminumlithium alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 212. No. 1. P. 94–101.
- 6. Гречников Ф.В. Деформирование анизотропных ма-

0,388. Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A. A Study on Improving0,35the Cold-Forming Property of Al-Mg-Li Alloy 01420 //0 34Adv. Perform. Mater. 1997. Vol. 4. P. 105-114.

Vol. 41. No. 9. P. 981-987.

строение, 1998.

 Оглодков М.С., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А. Влияние термомеханической обработки на свойства и структуру сплава системы Al— Cu—Mg—Li—Zn // Авиационные материалы и технологии. 2010. No. 4. С. 7—11.

териалов (Резервы интенсификации). М.: Машино-

7. *Choia S.-H., Barlat F.* Prediction of macroscopic anisotropy in rolled aluminum-lithium sheet // Scripta Mater. 1999.

- Hales S.J., Hafley R.A. Texture and anisotropy in Al-Li alloy 2195 plate and near-net-shape extrusions // Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 257. No. 1. P. 153–164.
- Сетюков О.А., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б., Ослодков М.С. Влияние кристаллографических ориентировок на свойства плит из Al—Li-сплавов B-1461 и 1424 // Технол. легких сплавов. 2010. No. 1. С. 100—106.
- Клочкова Ю.Ю., Грушко О.Е., Ланцова Л.П., Бурляева И.П., Овсянников Б.В. Освоение в промышленном производстве полуфабрикатов из перспективного алюминий-литиевого сплава В-1469 // Авиационные материалы и технологии. 2011. No. 1. С. 8—12.
- Dittenber D.B., GangaRao H.S.V. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure // Composites Pt. A: Appl. Sci. Manufact. 2012. Vol. 43. No. 8. P. 1419–1429.
- ГОСТ 11701-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. М.: Изд-во стандартов, 1991.
- 15. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Изд-во стандартов, 1997.

References

- Fridlyander I.N., Shamrai V.F., Shiryaeva N.V. Fazoviy sostav i mekhanicheskie svoistva splavov alyuminiya s magniem i litiem [The phase composition and mechanical properties of aluminum alloys with magnesium and lithium]. *Izv. AN* SSSR. Metalli. 1965. No. 2. P. 153–156.
- Starke E.A., Staley J.T. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress Aerospace Sci.* 1996. Vol. 32. P. 131–172.
- Wanhill R.J.H. Status and prospects for aluminium-lithium alloys in aircraft structures. *Int. J. Fatigue*. 1994. Vol. 16(1). P. 3–20.
- 4. Gureeva M.A., Grushko O.E., Ovchinnikov V.V. Svarivaemie alyminievie splavi v konsrukciyah transportnih

sredtstv [Welding aluminum alloys in transport design]. *Zagotovitelnie proizvodstva v mashinostroenii*. 2009. No. 3. P. 11–21.

- Mizeraa J., Drivera J.H., Jezierskab E., Kurzydlowski K.J. Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminumlithium alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 1996. Vol. 212. No. 1. P. 94–101.
- Grechnikov F.V. Deformirovanie anizotropnykh materialov: Rezervy intensifikatsii [Deformation of Anisotropic Materials: Intensification Reserves]. Moscow: Mashinostroenie, 1998.
- Choia S.-H., Barlat F. Prediction of macroscopic anisotropy in rolled aluminum-lithium sheet. Scripta Mater. 1999. Vol. 41. No. 9. P. 981–987.
- Longzhou M., Jianzhong C., Xiaobo Z.A. A Study on Improving the Cold-Forming Property of Al-Mg-Li Alloy 01420. Adv. Perform. Mater. 1997. Vol. 4. P. 105–114.
- Oglodkov M.S., Khokhlatova L.B., Kolobnev N.I. Vliyanie termomekhanicheskoi obrabotki na svoistva i strukturu splava sistemi Al-Cu-Mg-Li-Zn [The influence of thermomechanical treatment on properties and structure of Al-Cu-Mg-Li-Zn alloy]. Aviatsionnie materiali i tekhnologii. 2010. No. 4. P. 7–11.
- 10. Hales S.J., Hafley R.A. Texture and anisotropy in Al-Li

alloy 2195 plate and near-net-shape extrusions. Mater. Sci. Eng. A. 1998. Vol. 257. No. 1. P. 153–164.

- Setykov O.A., Kolobnev N.I., Khokhlatova L.B., Oglodkov M.S. Vliyanie kristallographicheskikh orientirovok na svoistva plit iz Al—Li splavov [The influence of the crystallographic orientations on the properties of plates from Al-Li alloys]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010. No. 1. P. 100–106.
- Klochkova Yu.Yu., Grushko O.E., Lantsova L.P., Burlyaeva I.P., Ovsyannikov B.V. Osvoenie v promishlennom proizvodstve polufabrikatov iz perspektivnogo alyuminii-litievogo splava V-1469 [The assimilation for industrial production of semi-finished products from advanced aluminum-lithium alloy V-1469]. Aviatsionnie materiali i tekhnologii. 2011. No. 1. P. 8–12.
- Dittenber D.B., GangaRao H.S.V. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Pt. A: Appl. Sci. Manufact.* 2012. Vol. 43. No. 8. P. 1419–1429.
- GOST 11701-84. Metally. Metody ispytanii na rastyazhenie tonkikh listov i lent [Metals. Test Methods on Tension of Thin Sheets and Strips]. Moscow: Izd-vo standartov, 1991.
- GOST 1497-84. Metally. Metody ispytanii na rastyazhenie [Metals. Test Methods on Tension]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1997.

УДК 669.2/.8.017-154

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-43-52

ОБЪЕМНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

© 2015 г. Д.В. Лузгин, В.И. Полькин

WPI-AIMR, Университет Тохоку, Япония

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 27.03.15 г., подписана в печать 16.04.15 г.

Объемные металлические стекла (OMC) систем Pd–Cu–Si и Pd–Ni–P были получены из расплава в 70–80-х годах прошлого века. Однако ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) они долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Относительно недавно OMC в виде слитков макроскопического размера были получены в сплавах на основе промышленных металлов (железа, меди, магния и титана), что открыло широкие возможности для их применения. OMC обладают высокими показателями прочности, твердости, износостойкости, упругой деформации и сопротивления коррозии. В настоящей работе приведен обзор литературных источников и описаны основные научные достижения в данной области. Отмечено что главными, не до конца решенными научными проблемами являются описания структуры OMC, а также процессов стеклования и пластической деформации, а технической задачей, приковывающей внимание ученых разных стран, – повышение пластичности и ударной вязкости данных материалов.

Ключевые слова: объемные металлические стекла, структура, стеклование, прочность, пластичность.

Лузгин Д.В. – докт. техн. наук, профессор Университета Тохоку (2-1-1 Катахира, Аоба-ку, Сендай, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Полькин В.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология и оборудование трубного производства» МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр., 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

Для цитирования: Лузгин Д.В., Полькин В.И. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 43–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-43-52.

Louzguine D.V., Pol'kin V.I.

Bulk metallic glasses: fabrication, structure, and structural changes under heating

Bulk metallic glasses (BMGs) of Pd–Cu–Si and Pd–Ni–P system were formed from the melt in 1970s–1980s. However, in view of the extremely high cost of the main component (palladium), they were out of special interest for scientists and engineers for a long time. Relatively recently, BMGs in a form of macroscopic-size ingots were fabricated in alloys based on industrial metals (iron, copper, magnesium, and titanium), which opened wide possibilities for their application. BMGs possess high strength, hardness, wear resistance, elastic deformation, and corrosion resistance. In this study, a review of publications is presented and main scientific achievements in this field are described. It is noted that main scientific problems, which are not solved completely, are the description of the BMG structure as well as vitrification and plastic deformation, while the technical problem, which attracts attention of scientists in many countries, is an increase in plasticity and impact fracture toughness of these materials.

Keywords: bulk metallic glasses, structure, vitrification, strength, ductility.

Louzguine D.V. - Dr. Sci. (Eng.), Prof., WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

(2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Pol'kin V.I. - Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., National University of Science and Technology «MISIS»

(119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: vipolkin@gmail.com.

Citation: *Louzguine D.V., Pol'kin V.I.* Ob"emnye metallicheskie stekla: poluchenie, struktura, strukturnye izmeneniya pri nagreve. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 43–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-43-52.

Введение

Природные оксидные стекла легко образуются при охлаждении расплава, в то время как промышленные металлические сплавы имеют кристаллическую структуру в литом состоянии. Не считая ранних работ по напылению тонких пленок на охлажденные подложки в вакууме из газообразной фазы [1], первые образцы аморфных/стекловидных металлических сплавов, или металлических стекол, были получены на рубеже 60-х годов прошлого века быстрым охлаждением расплава, начиная с образца Au—Si эвтектического состава [2]. Это стало возможным благодаря разработке методов очень быстрого (со скоростями порядка 10⁶ K/с) охлаждения жидких растворов, к которым можно отнести, например, спинингование, заключающееся в скоростном (по сравнению с обычными металлургическими способами) затвердевании расплава на вращающемся медном диске/барабане или при сжатии капли расплава между двумя металлическими плоскостями.

В ходе литья металлические сплавы непрерывно переходят в аморфное/стекловидное¹ состояние при охлаждении и претерпевают обратное превращение при последующем нагреве с достаточно высокой скоростью. Металлические стекла термодинамически неустойчивы относительно процесса кристаллизации [3]. Они образуются из-за замедленности кинетических процессов при низких температурах. Начиная с 1970-х годов в течение долгого времени сплавы Pd-Cu-Si и Pd-Ni-Р были известны как образцы металлических стекол с наибольшей на то время стеклообразующей способностью (СОС) и критическим размером, как правило, диаметром цилиндрической отливки (максимальный диаметр, при котором формируется однородная аморфная структура), составляющим 1-2 мм [4].

Более массивные образцы были получены в 1980-х годах после обработки расплава флюсом B_2O_3 , которая позволила подавить гетерогенное зарождение кристаллов [5], но ввиду исключительной дороговизны основного компонента (палладия) долгое время не представляли особого интереса для ученых и инженеров. Впоследствии высокая склонность некоторых сплавов к стеклованию при использовании различных приемов затвердевания позволила получить объемные металлические стекла (OMC) с минимальным размером порядка 10^0-10^2 мм в каждом из 3 пространственных измерений [6, 7] (рис. 1). Размеры ≥ 1 мм в каждом из 3 пространственных измерений характеризуют макроскопический образец.

Другой важной характеристикой, связанной с диаметром образца, является критическая скорость



Рис. 1. Установка для гравитационного литья расплава, нагретого с помощью индуктора, в медные изложницы в вакууме или атмосфере аргона

Фотография представлена с разрешения кафедры металловедения цветных металлов МИСиС. На столе видны изложницы и отливки ОМС

охлаждения², при которой еще не начинается кристаллизация. Она связана с положением минимума изотермической диаграммы фазового превращения (ТТТ, *C*-кривая) по времени, а точнее, «носа» диаграммы фазового превращения при непрерывном охлаждении.

Получение ОМС

В зависимости от стеклообразующей способности металлические стекла могут быть изготовлены с использованием различных методов. Материалы, имеющие очень низкую СОС, в том числе и некоторые чистые металлы, могут быть получены в аморфном состоянии путем конденсации из газовой фазы на подложку при комнатной или криогенной температуре [1], что неэффективно для изготовления макроскопических образцов. Некоторые сплавы в аморфном состоянии¹ получают механическим истиранием, например размолом в шаровой мельнице [8], с дальнейшим спеканием или путем интенсивной пластической деформации [9]. Возможно также использование электролитического осаждения

¹ Аморфное и стекловидное состояния являются в некотором роде синонимами. Обычно стекловидными называют сплавы, полученные быстрым охлаждением расплава, в то время как аморфные материалы могут быть получены иными способами, такими как механический размол, ионная бомбардировка, магнетронное распыление, электрохимическое осаждение и т.п. Следует также добавить, что другие материалы, например спиновые стекла, в данной работе не рассматриваются.

² Следует понимать, что охлаждение слитка происходит с непрерывным уменьшением скорости охлаждения. Равномерное охлаждение расплава с определенной скоростью достигается специальными методами, например с использованием контролируемого охлаждения в ячейке дифференциального калориметра.

из растворов [10]. Эти методы более эффективны, но требуют больших энергетических затрат, и возможно загрязнение сплава материалом сосуда, в котором проводилось истирание, в первом случае или примесями из раствора во втором.

Намного более производительным является литье расплава в медную изложницу под действием гравитации при наклоне пода печи (рис. 1) или путем впрыска под избыточным давлением в атмосфере инертного газа, что обеспечивает охлаждение со скоростью 10^2 — 10^3 K/c. Сплавы с более низкой СОС производятся в виде тонких лент охлаждением на быстровращающийся медный диск или другими подобными способами быстрого расплава со скоростью охлаждения порядка 10^5 — 10^6 K/c.

Структура

Если для кристаллов характерно наличие дальнего порядка в расположении атомов, элементарной ячейки и трансляционной симметрии, а для квазикристаллов — отсутствие элементарной ячейки в трехмерном пространстве (или ее бесконечный размер), но наличие поворотной симметрии, то структура металлических стекол на первый взгляд выглядит бесформенной (аморфной) и напоминает структуру жидких металлов [11], которая характеризуется отсутствием дальнего и наличием ближнего порядка в расположении атомов в первой координационной сфере (КС), а также среднего порядка, затрагивающего расположение атомов во второй и нескольких последующих КС. Кроме того, различают топологический (геометрическое расположение атомов) и химический (расположение атомов, связанное с тенденцией образовывать химические связи между элементами) ближние порядки.

Структура металлических стекол была исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (рис. 2), а также дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов (см., например, [12, 13]). Структура ОМС изначально была описана на основе случайной плотной упаковки атомов [14], которая, однако, не позволяет достичь реальных значений плотности металлических стекол, очень близкой по величине к их плотности в кристаллическом состоянии. Кроме того, эта модель не описывает структуру сплавов с сильно выраженным химическим ближним порядком.

Высокая степень среднего порядка хорошо согласуется с моделями, которые предсказывают, что



Рис. 2. Типичное изображение ПЭМ высокого разрешения, демонстрирующее отсутствие кристаллографических плоскостей и наночастиц в ОМС на основе циркония На вставке представлена картина нанолучевой дифракции с размером зонда ~1 нм

структура ОМС является не случайной упаковкой атомов, а плотной упаковкой атомных кластеров [15, 16]. Последние наблюдались с помощью сканирующей туннельной микроскопии [17], методами электронной дифракции от наноразмерной области (см. вставку на рис. 2) и от областей размером в несколько ангстрем [18]. Металлические стекла на основе Сu, Zr и Pd обладают плотной структурой с высокой степенью ближнего и среднего порядков, которые поддерживаются приблизительно до расстояния 2 нм [19]. Показано также, что ближний и средний порядки некоторых кристаллических структур могут служить основой для структуры соответствующих OMC [20].

Метод рентгеновской дифракции *in situ* в синхротронном излучении при съемке на просвет позволил выявить структурные изменения в атомной структуре сплава $Pd_{42,5}Cu_{30}Ni_{7,5}P_{20}$ в области переохлажденной жидкости и интервале стеклования [21]. По данным функции радиального распределения, при охлаждении между температурами ликвидуса (T_l) и стеклования (T_g) наблюдаются увеличение межатомного расстояния в первой КС (что довольно неожиданно и говорит об активной структурной перестройке в жидкости) и его уменьшение во второй КС, как и следовало ожидать, от теплового сжатия. Ниже T_g металлический стеклообразный сплав сжимается (или расширяется при

нагреве) классически — в соответствии с тепловыми колебаниями.

Кроме того, при переохлаждении ниже Т₁ и вблизи Т_g обнаружено формирование кластеров с атомом фосфора в центре и атомами никеля и меди в качестве его ближайших соседей, которые ковалентно с ними связаны. Показано, что такой эффект является ответственным за «хрупкость» данной жидкости (сильное отклонение температурной зависимости ее вязкости от закона Аррениуса) сплава Pd_{42 5}Cu₃₀Ni_{7 5}P₂₀ при охлаждении [21]. Поскольку также были обнаружены явления полиморфизма в жидкости [11] и полиаморфизма в металлических стеклах [22] при увеличении давления, можно предположить некоторую уникальность структуры жидкости и стекла в определенном интервале термодинамических величин.

Явление стеклования

Явление стеклования связано с переходом сплава из жидкости в стекло в некотором диапазоне температур (рис. 3), отвечающем перегибу на кривой зависимости удельного объема или энтальпии сплава от температуры. Точка перегиба соответствует температуре стеклования (T_g), которая увеличивается с ростом скорости охлаждения. Она же определяется по температуре обратного перехода в жидкое состояние (расстекловывании) при нагреве.

Следует отметить, что, строго говоря, стеклование имеет место в пределах узкого температурного интервала вблизи T_g, которая определяется как одна из точек перегиба¹, где вязкость меняется на 2 порядка, например с 10¹⁰ до 10¹² Па·с, как в сплаве $Cu_{36}Zr_{48}Al_8Ag_8$ [23]. Более того, величина T_g зависит от скорости охлаждения или нагрева. Однако пошаговое сканирование в дифференциальном калориметре выявляет наличие более одного процесса расстекловывания при нагреве 4-компонентного ОМС Zr-Cu-Ni-Al [24] в соответствии с коэффициентами диффузии, уменьшающимися в ряду Ni, Cu, Al и Zr.

Важный вопрос остается пока до конца не решенным, а именно: являются ли металлическое стекло и жидкость по сути одной и той же фазой, только наблюдаемой при разных температурах, или же име-



Температура

Рис. 3. Схематичная зависимость удельного (или абсолютного) объема сплава от температуры при кристаллизации несколько ниже температуры ликвидуса Т₁, обуславливающей скачкообразное изменение объема, а также при стекловании с высокой и низкой скоростями охлаждения, что приводит к соответствующим перегибам на графике, обозначенным как T_g^h и T_g^l

Чем выше скорость охлаждения, тем при более высокой температуре произойдет переход в стекловидное состояние

ет место фазовый переход из жидкого состояния в стекло, и наоборот, и если это так, то какого рода этот переход? Были предложены по меньшей мере три объяснения (см., например, [25, 26]):

1) стекловидная фаза представляет собой переохлажденную («замороженную») жидкость, и стеклование — всего-навсего кинетическое явление, а не термодинамический фазовый переход (эта точка зрения является наиболее популярной);

2) стеклование может быть фазовым переходом 2-го рода, как следует из формы температурных зависимостей термодинамических параметров: удельный объем или энтальпия непрерывны при температуре стеклования, в то время как их первые производные по температуре претерпевают (в некотором приближении) разрыв при Т_g;

3) стеклование может быть фазовым переходом 1-го рода, связанным с катастрофическим поведением энтропии жидкости, когда ее значение становится меньше энтропии соответствующего кристалла [27].

Действительно, при фазовом переходе 1-го рода в реальных сплавах необязательно наблюдается резкое изменение термодинамических параметров, если постепенно изменяется локальный химический состав или фазовый переход протекает по сдвиговому механизму [28].

¹ По альтернативно-произвольному определению величина Т_g соответствует температуре, при которой вязкость расплава достигает 10¹² Па·с.

Склонность сплавов к стеклованию

Объемные металлические стекла получены в двойных, тройных, четверных и многокомпонентных сплавах [6, 29]. Двойные ОМС формируются в очень узком диапазоне составов, и их СОС невелика, однако введение определенного третьего компонента значительно увеличивает этот показатель [30].

Объемные металлические стекла формируются в сплавах, для которых характерно высокое соотношение $T_{g}/T_{l} \ge 0.6$ (однако в некоторых сплавах наблюдается и более низкое его значение). Несмотря на то, что показатель T_g/T_l хорошо отображает стеклообразующую способность многих сплавов, для некоторых материалов выявлено сильное отклонение от следования данному критерию [30]. Следует отметить, что «хрупкость» жидкости [31], определяемая по отклонению температурной зависимости вязкости переохлажденного расплава от закона Аррениуса, также играет большую роль в оценке СОС, как и соотношение T_g/T_l [32, 33]. Например, она ответственна за низкую СОС никеля, несмотря на его возможно высокую T_g, определенную по тепловому расширению жидкой и твердой фаз, а также с помощью компьютерного моделирования [34]. Также отмечается наличие корреляции между коэффициентом Пуассона и индексом хрупкости соответствующей жидкости [35].

Наряду с этим было показано, что ширина области переохлажденной жидкости $\Delta T_x = T_x - T_g$, (Т_x — температура начала кристаллизации), которая является показателем ее устойчивости против кристаллизации, тоже неплохо коррелирует со способностью к стеклованию [6]. Чем шире область существования метастабильной переохлажденной жидкости, тем выше ее устойчивость против кристаллизации (рис. 4).



Рис. 4. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии при нагреве металлического стекла При T_g образуется переохлажденная жидкость, а начиная с T_x происходит трехступенчатый переход в кристаллическое состояние через формирование метастабильных фаз

Параметр $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ [36] связывает критерии ΔT_x и T_g/T_l и обеспечивает более надежную корреляцию с экспериментальными данными. На его основе были разработаны многие подобные параметры для оценки СОС [37]. Отдельно следует отметить параметр α, учитывающий температурный интервал кристаллизации сплава $T_l - T_s$, где T_s – температура солидуса: $\alpha = (T_s - T_g)/(T_l - T_g)$ [38]. Также был предложен критерий разности объемов [39]: δ = $= \alpha_{l} \rho_{l} (T_{m} - 298) / \Delta \rho_{s-l}$ [40], который может быть проиллюстрирован зависимостью удельного объема $(V = 1/\rho)$ от температуры (см. рис. 3) и связывает параметры α_l — коэффициент линейного расширения охлаждаемой жидкости, р — плотность жидкости, *T_m* — температуру плавления в абсолютной шкале и Δρ_{s-1} — разность плотностей твердой кристаллической и жидкой фаз.

Теплопроводность жидкого сплава также влияет на скорость охлаждения [40] (при соответствующей величине критерия Био), а следовательно, и на СОС [41]. Электроотрицательность легирующих элементов [42] и соотношения атомных радиусов [43] — тоже важные факторы, влияющие на СОС и температурный интервал существования переохлажденной жидкости.

Было также выдвинуто предположение, что СОС может зависеть от электронной концентрации — отношения количества валентных электронов к числу атомов (е/а) [44] по аналогии с фазами Юм-Розери. Однако поскольку многие ОМС содержат переходные металлы, обладающие переменной валентностью, то не так просто определить, какое значение е/а подходит в каждом конкретном случае.

Структурные изменения при нагреве

Все металлические стекла, полученные в виде тонких пленок, лент или макроскопических образцов, обладают повышенной свободной энергией и подвержены структурной релаксации [45, 46], приводящей к их уплотнению при нагреве до температур ниже T_{g} , что не является фазовым превращением. Процесс структурной релаксации приводит к повышению плотности и вязкости металлического стекла [47, 48], его охрупчиванию (с некоторыми исключениями [49]) и изменению многих других свойств.

В то же время ОМС можно считать метастабильными материалами, поскольку для перехода в стабильное кристаллическое состояние требуется преодоление энергетического барьера при нагреве выше температуры кристаллизации (T_x), которая так же, как и T_g , зависит от скорости нагрева образца. При этом могут фиксироваться несколько метастабильных состояний как кристаллических (см., например, пики на рис. 4), так и квазикристаллических фаз.

Изменение фазового состояния при кристаллизации выявляется рентгеноструктурным анализом (рис. 5). Рентгенограмма металлического стекла не содержит четких дифракционных максимумов, кроме пиков с шириной на полувысоте первого из них около 5—6 град (рис. 5, *a*), в то время как менее размытые, но достаточно широкие максимумы соответствуют формированию наноструктурной квазикристаллической фазы (рис. 5, δ), а узкие пики отвечают фазам микроскопического размера, образующимся на поздних стадиях кристаллизации (рис. 5, *в*, *е*) [50].

Метод кристаллизации ОМС широко используется для получения наноматериалов с малыми раз-



Рис. 5. Дифракционные рентгенограммы, полученные от образцов металлического стекла системы Hf–Au–Ni–Al в исходном состоянии (*a*) и термообработанных при разных температурах и выдержках (*б*–*г*) Перепечатано с разрешения «Elsevier» [50]



Рис. 6. Изображение ПЭМ высокого разрешения сплава Ni-Pd-Nb-Ti-Zr после частичной кристаллизации

мерами зерен (частиц) — от 1 до 100 нм (рис. 6). Наноструктурные сплавы наиболее часто получают в ходе первичной кристаллизации стекол [51, 52], в которых рост наночастиц контролируется диффузией. Такой способ позволяет достичь очень однородного распределения наночастиц в остаточной стекловидной матрице.

Наноструктурные материалы имеют нечто общее со «стареющими» кристаллическими сплавами, в которых матричной фазой является пересыщенный твердый раствор, в то время как в наноструктурноаморфных (стекловидных) материалах матрицей служит аморфная/стекловидная фаза, и они могут обладать улучшенными механическими свойствами по сравнению с однофазными металлическими стеклами, так как наночастицы препятствуют распространению полос сдвиговой деформации. Наноструктуры можно получить и непосредственно при литье с определенной скоростью охлаждения, которую, однако, необходимо тщательно контролировать.

Формирование переохлажденной жидкости существенным образом влияет на процесс кристаллизации в ОМС [53]. Это может быть связано с изменением локального атомного строения в области переохлажденной жидкости из-за более высокой подвижности атомов по сравнению со стекловидной фазой [54].

При кристаллизации ОМС были обнаружены три типа фазовых превращений, проходящих по следующим механизмам:

 полиморфному (выделяющаяся фаза имеет тот же самый состав, что и исходная) [55];

 первичному (выделяющаяся фаза имеет состав, отличный от состава изначальной стекловидной фазы) [56]; — эвтектическому (зарождаются две или более фазы, которые затем растут совместно) [57].

Кроме того, обнаружены и перитектические реакции в сплавах типа стекло—кристалл [58], а при наличии в них элементов с положительной теплотой смешения возможен спинодальный [59] или бинодальный распад переохлажденной жидкости, предшествующий кристаллизации [60].

Если кристаллизация происходит по механизму образования и роста зародышей, то для получения наноструктуры требуются значительная скорость зарождения центров кристаллизации, приводящая к высокой концентрации зародышей, превышающей 10²¹ м⁻³, и низкая скорость роста частиц кристаллической фазы [61].

При анализе кристаллизации металлических стекол можно использовать общее экспоненциальное уравнение Колмогорова [62], Джонсона—Мела [63] и Аврами [64] для объемной доли превращенного вещества при зарождении и трехмерном росте зародышей с ограничением скорости роста через переход атомов через межфазную границу:

$$x(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(\tau) \left[\int_{\tau}^t u(t') dt' \right]^3 d\tau,$$

где V_0 — объем образца, а $I(\tau)$ и u(t') — зависящие от времени скорости образования и роста зародышей соответственно. Показатель степени может быть отличен от 3, если рост зародышей контролируется диффузией или он не трехмерный.

Гетерогенное образование зародышей наблюдалось в сплаве $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, который изначально имел изотропную стекловидную структуру. Исследования показали, что Cu формирует нанокластеры в его стекловидной матрице, которые становятся источниками гетерогенного зародышеобразования частиц α -Fe с плотностью выделений порядка 10^{24} м⁻³ при среднем размере 2—3 нм [65].

Наночастицы могут быть получены не только в виде чистых металлов и твердых растворов, но и в виде интерметаллических соединений. Так, кристаллизация ОМС состава $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$ начинается с выделения первичных наночастиц твердого раствора фазы Ti_2Ni со структурой сF96 [66, 67]. Чрезвычайно небольшой размер и низкая скорость роста кристаллов сF96 Hf₂Co наблюдались в сплаве Hf₅₅Co₂₅Al₂₀ [68]. А процесс кристаллизации Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ оказался весьма чувствителен к наличию примесей [69].

Во многих случаях кристаллизации предшест-

вует перераспределение легирующих элементов на близких расстояниях, например с образования зон, обогащенных магнием, в ОМС на его основе [70].

Икосаэдрическая квазикристаллическая фаза с квазипериодическим дальним порядком, но без трехмерной трансляционной симметрии, была первоначально обнаружена в сплавах Al-Mn [71], а затем во многих других, в частности при кристаллизации ОМС (см. рис. 5, б) [72]. В этой связи выявлено, что при кристаллизации расплава Ti-Zr-Ni наименьшее переохлаждение требуется для формирования квазикристаллов, чуть большее — для кристаллических аппроксимантов (кристаллических фаз со структурой, близкой к квазикристаллам), а максимальное — для обычных кристаллических фаз [73]. Низкий энергетический барьер образования зародышей икосаэдрической фазы также может объяснить то, что образец ОМС Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Pd_{17.5} при нагреве показал рост уже существующих икосаэдрических частиц [74].

Не только термическая активация, но и пластическая деформация [75, 76] могут вызвать нанокристаллизацию металлического стекла. Более того, она наблюдалась и при упругой деформации ОМС состава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ [77] при комнатной температуре в условиях динамической механической загрузки. После испытаний при напряжении $\sigma =$ = 586±242 МПа появились кристаллические дифракционные максимумы, соответствующие фазе Zr₂Fe. В то же время использование более высокой нагрузки (σ = 1000±200 МПа) при частоте 0,1 Гц в пределах области упругой деформации после 1000 циклов привело к появлению зародышей метастабильной кристаллической фазы с повышенной свободной энергией и увеличению энтальпии кристаллизации с 44 до 48 Дж/г [78].

Таким образом, нанокристаллизация может рассматриваться как следствие неупругих эффектов, связанных с активацией локализованных областей вязкоупругой деформации, таких как зоны сдвига, происходящие даже в режимах деформации, характеризующихся линейным характером кривой напряжение—деформация.

Заключение

В настоящей работе проведен обзор литературы по объемным металлическим сплавам с описанием методов их получения, структуры этих материалов и фазовых превращений при нагреве. Эти материалы привлекают исследователей во многих странах, в том числе и в России, ввиду их необычных свойств и структуры, а также недостаточно полного понимания процесса стеклообразования. Из-за ограниченного объема данной публикации свойства ОМС будут рассмотрены в последующей обзорной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К2-2014-013)

Литература/References

- Buckel W., Hilsch R. Einflub der Kondensation bei tiefen temperaturen auf den elektrischen widerstand und die supraleitung für verschiedene metalle. Z. Phys. 1954. Bd. 138. S. 109–120.
- Klement W., Willens R. H., Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature*. 1967. Vol. 187. P. 869.
- Angell C.A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 102. P. 205.
- Chen H.S. Thermodynamic consideration on the formation and stability of metallic glass. *Acta Metall.* 1974. Vol. 22. P. 1505.
- Kui H. W., Greer A. L., Turnbull D. Formation of Bulk Metallic-Glass by Fluxing. Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. P. 615.
- 6. *Inoue A.* Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 279.
- Johnson W.L. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology. MRS Bull. 1999. Vol. 24. P. 42.
- Чердынцев В.В., Калошкин С.Д., Томилин И.А. Взаимодействие порошка железа с кислородом воздуха при механоактивации // ФММ. 1998. Т. 86. No. 6. С. 84—89; Cherdyncev V.V., Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. Vzaimodejstvie poroshka zheleza s kislorodom vozduha pri mehanoaktivacii [Iron powder interaction with air oxygen at mechanoactivation]. Fizika metallov i metallovedenie. 1998. Vol. 86. No. 6. P. 84—89.
- Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. Склонность металлических кристаллов к аморфизации в процессе мегапластической (интенсивной) деформации // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. No. 2. P. 158—161; Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V. Sklonnost' metallicheskikh kristallov k amorfizatsii v protsesse megaplasticheskoi (intensivnoi) deformatsii [The tendency of metal crystals to amorphization in megaplastic

(intensive) strain]. *Doklady Akademii nauk*. 2012. Vol. 447. No. 2. P. 158–161.

- Yamasaki T., Schlossmacher P., Ehrlich K., Ogino Y. Formation of amorphous electrodeposited Ni—W alloys and their nanocrystallization. *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 375.
- Бражкин В.В., Волошин Р.Н., Ляпин А.Г., Попова С.В. Квазипереходы в простых жидкостях при высоких давлениях // УФН. 1999. Т. 169. С. 1035—1039; Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Ljapin A.G., Popova S.V. Kvaziperehody v prostyh zhidkostjah pri vysokih davlenijah [Quasitransitions in simple liquids with high pressures]. Uspehi fiz. nauk. 1999. Vol. 169. P. 1035—1039.
- Matsubara E., Waseda Y. Structural studies of new metallic amorphous alloys with wide supercooled liquid region. Mater. Trans. JIM. 1995. Vol. 36. P. 883.
- Louzguine-Luzgin D.V., Antonowicz J., Georgarakis K., Vaughan G., Yavari A. R., Inoue A. Real-space structural studies of Cu–Zr–Ti glassy alloy. J. Alloys Comp. 2008. Vol. 466. P. 106.
- 14. *Bernal J.D.* Geometry of the Structure of Monoatomic Liquids. *Nature*. 1960. Vol. 185. P. 68.
- Miracle D.B. The efficient cluster packing model An atomic structural model for metallic glasses. Acta Mater. 2006. Vol. 54. P. 4317.
- Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*. 2006. Vol. 439. P. 419.
- Oreshkin A.I., Mantsevich V.N., Savinov S.V., Oreshkin S.I., Panov V.I., Maslova N.S., Louzguine-Luzgin D.V. Direct visualization of Ni—Nb bulk metallic glasses surface: From initial nucleation to full crystallization. Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. No. 18. P. 181601.
- Hirata A., Kang L.J., Fujita T., Klumov B., Matsue K., Kotani M., Yavari A.R., Chen M.W. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Science*. 2013. Vol. 341. P. 376–379.
- Hirata A., Hirotsu Y., Ohkubo T., Tanaka N., Nieh T.G. Local atomic structure of Pd—Ni—P bulk metallic glass investigated by high-resolution electron microscopy and electron diffraction. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. No.8-9. P. 903.
- Louzguine-Luzgin D.V., Yavari A.R., Vaughan G., Inoue A. Clustered crystalline structures as glassy phase approximants. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17. No. 7. P. 477–480.
- Louzguine-Luzgin D.V., Belosludov R., Yavari A.R., Georgarakis K., Vaughan G., Kawazoe Y., Egami T., Inoue A. Structural basis for supercooled liquid fragility established by synchrotron-radiation method and computer simulation. J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 043519.
- 22. Sheng H., Liu H., Cheng Y., Wen J., Lee P.L, Luo W., Shast-

ri S.D., Ma E. Polyamorphism in a metallic glass. Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 192.

- Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 6. P. 1235– 1239.
- Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Yamamoto T., Kawaji H., Suryanarayana C., Inoue A. Double-stage glass transition in a metallic glass. *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 144202.
- 25. Cohen M.H., Grest G.S. Liquid-glass transition: a free volume approach. *Phys. Rew.* 1979. Vol. 20. P. 1077.
- Beukel A. Van Den, Sietsma J. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. Acta Metall. Mater. 1990. Vol. 38. P. 383.
- Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chem. Rev.* 1948. Vol. 43. P. 219.
- Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. The outline of glass transition phenomenon derived from the viewpoint of devitrification process. *Physics and Chemistry of Glasses: Eur. J. Glass. Sci. Technol. Pt. B.* 2009. Vol. 50. No. 1. P. 27–30.
- Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N., Sviridova T.A., Djakonova N.P. Formation of bulk (Zr,Ti)-based metallic glasses. J. Non-Cryst. Solids. 1999. Vol. 250–252. P. 560–565.
- Louzguine-Luzgin D.V., Miracle D.B., Louzguina-Luzgina L., Inoue A. Comparative analysis of glass-formation in binary, ternary, and multicomponent alloys. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 103511.
- Angell C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. Science. 1995. Vol. 2. P. 1924–1935.
- Senkov O. Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys. *Phys. Rev.* 2007. Vol. 76. P. 104– 202.
- Louzguine-Luzgin D.V. Vitrification and devitrification processes in metallic glasses. J. Alloys Comp. 2014. Vol. 586. P. 2–8.
- Louzguine-Luzgin D.V., Belosludov R., Saito M., Kawazoe Y., Inoue A. Glass-transition behavior of Ni: Calculation, prediction, and experiment. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 123529.
- 35. *Novikov V.N., Sokolov A.P.* Poisson's ratio and fragility of glass-forming liquids. *Nature*. 2004. Vol. 431. P. 961.
- Lu Z.P., Liu C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. Acta. Mater. 2002. Vol. 50. P. 3501.
- Suryanarayana C., Seki I., Inoue A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys. J. Non-Cryst. Solids. 2009. Vol. 355. P. 355–360.
- 38. *Nishiyama N., Inoue A.* Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evalua-

tion of glass-forming ability in Pd—Cu—Ni—P alloys. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 1913.

- Yavari A.R. Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses. *Phys. Lett. A.* 1983. Vol. 95. P. 165.
- Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. An extended criterion for estimation of glass-forming ability of metals. J. Mater. Res. 2007. Vol. 22 P. 1378–1383.
- Louzguine-Luzgin D.V., Setyawan A.D., Kato H., Inoue A. Thermal conductivity of an alloy in relation to the observed cooling rate and glass-forming ability. *Philosoph. Magazine*. 2007. Vol. 87. P. 1845–1854.
- Louzguine D.V., Inoue A. Electronegativity of the constituent rare-earth metals as a factor stabilizing the supercooled liquid region in Al- based metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79. P. 3410.
- 43. Egami T., Waseda Y. Atomic size effect on the formability ofmetallic glasses. J. Non-Cryst. Solids. 1984. Vol. 64. P. 113.
- Jiang Q., Chi B.Q., Li J.C. A valence electron concentration criterion for glass-formation ability of metallic liquids. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 2984.
- 45. *Debenedetti P.G., Stillinger F.H.* Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 259.
- Louzguine D.V., Inoue A., Saito M., Waseda Y. Structural relaxation in Ge—Cr—Al—Nd amorphous alloy. Scripta Mater. 2000. Vol. 42. No. 3. P. 289–294.
- 47. *Busch R*. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM*. 2000. Vol. 52. P. 39.
- 48. Лысенко А.В., Ляхов С.А., Хоник В.А., Язвицкий М.Ю. Сдвиговая вязкость металлического стекла Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ в условиях изохронного нагрева ниже температуры стеклования // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 209; Lysenko A.V., Ljahov S.A., Honik V.A., Jazvickij M.Ju. Sdvigovaja vjazkosť metallicheskogo stekla Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ v uslovijah izohronnogo nagreva nizhe temperatury steklovanija [Shift viscosity of metal Pd₄₀Cu₄₀P₂₀ glass in the conditions of isochronous heating is lower than vitrification temperature]. Fizika tverdogo tela. 2009. Vol. 51. P. 209.
- 49. *Aljerf M., Georgarakisa K., Yavari A.R.* Shaping of metallic glasses by stress-annealing without thermal embrittlement. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 3817.
- Louzguine D.V., Ko M.S., Inoue A. Nanoscale icosahedral phase produced by devitrification of Hf—Au—Ni—Al and Hf—Au—Cu—Al metallic glasses. Scripta Mater. 2001. Vol. 44. P. 637—642.
- 51. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Зверькова И.И. Фазовые превращения при кристаллизации аморфных сплавов Al—Ni—Re // ФММ. 2002. Т. 94. С. 1—6; Abrosimova G.E., Aronin A.S., Zver'kova I.I. Fazovye prevrashcheniya pri kristallizatsii amorfnykh splavov Al—Ni—Re

[Phase transformations at crystallization of amorphous alloys of Al–Ni–Re]. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2002. Vol. 94. P.1–6.

- 52. Greer A.L. Metallic glasses. Science. 1995. Vol. 267. P. 1947.
- Louzguine D.V., Inoue A. Influence of a supercooled liquid on devitrification of Cu-, Hf- and Ni- based metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375–377. P. 346.
- Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature. J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 311. No. 3. P. 281–293.
- Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behavior of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ amorphous alloy. J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. No. 16. P. 4159–4164.
- Louzguine D.V., Inoue A. Nanoparticles with icosahedral symmetry in Cu-based bulk glass former induced by Pd addition. Scripta Mater. 2003. Vol. 48. P. 1325.
- Louzguine-Luzgin D.V., Xie G., Zhang Q., Inoue A. Effect of Fe on the glass-forming ability, structure and devitrification behavior of Zr-Cu-Al bulk glass-forming alloys. *Philosoph. Magazine*. 2010. Vol. 90. No. 14. P. 1955–1968.
- Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D., Inoue A. Peritectic-Like Reactions Involving Glassy Phase. *Rev. Advan. Mater.* Sci. 2008. Vol. 18. P. 653–659.
- Kim D.H., Kim W.T., Park E.S., Mattern N., Eckert J. Phase separation in metallic glasses. Progr. Mater. Sci. 2013. Vol. 58. P. 1103–1172.
- Louzguine-Luzgin D.V., Wada T., Kato H., Perepezko J., Inoue A. In situ phase separation and flow behavior in the glass transition region. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. No. 6. P. 1235– 1239.
- Perepezko J.H., Hebert R.J. Amorphous aluminum alloys synthesis and stability. J. Metall. 2002. Vol. 54. P. 34.
- Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. Матем. 1937. Т. 3. С. 355; *Kolmogorov A.N.* K statisticheskoi teorii kristallizatsii metallov [On the statistical theory of crystallization of metals]. *Izv. Akad. Nauk. USSR. Ser. Matem.* 1937. Vol. 3. P. 355.
- Johnson M.W.A., Mehl K.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng. 1939. Vol. 135. P. 416.
- Avrami M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change an microstructures. J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. P. 177.
- Hono K., Hiraga K., Wang Q., Inoue A., Sakurai T. The microstructure evolution of a Fe_{73,5}Si_{13,5}B₉Nb₃Cu₁ nanocrystalline soft magnetic material. *Acta. Metall. Mater.* 1992. Vol. 40. P. 2137.
- 66. Louzguine D.V., Inoue A. Nanocrystallization of Ti-Ni-

Cu—Sn amorphous alloy. *Scripta Mater.* 2000. Vol. 43. P. 371.

- 67. *He G., Eckert J., Loser W.* Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 1621.
- Louzguine D.V., Kato H., Kim H.S., Inoue A. Formation of 2-5 nm size pre-precipitates of cF96 phase in a Hf-Co-Al glassy alloy. J. Alloys Compoun. 2003. Vol. 359. P. 198– 201.
- Louzguine-Luzgin D.V., Suryanarayana C., Saito T., Zhang Q., Chen N., Saida J., Inoue A. Unusual solidification behavior of a Zr—Cu—Ni—Al bulk glassy alloy made from low-purity Zr. Intermetallics. 2010. Vol. 18. No. 8. P. 1531.
- Louzguine D.V., Louzguina L.V., Inoue A. Multistage devitrification of Mg—Ni—Mm and Mg—Ni—Y—Mm metallic glasses (Mm = mischmetal). *Philosoph. Magazine*. 2003. Vol. 83. P. 203.
- Shechtman D., Blech L.A, Gratias D., Cahn J.W. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 53. P. 1951.
- Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Formation and properties of quasicrystals. Ann. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 403-423.
- Kelton K.F., Gangopadhyay A.K., Lee G.W, Hannet L, Hyers R.W., Krishnan S., Robinson M.B., Rogers J., Rathz T.J. Xray and electrostatic levitation undercooling studies in Ti— Zr—Ni quasicrystal forming alloys. J. Non-Cryst. Solids. 2002. Vol. 312—314. P. 305.
- Louzguine-Luzgin D.V., Zeng Y., Setyawan A.D.H., Nishiyama N., Kato H., Saida J, Inoue A. Deformation behavior of Zr- and Ni-based bulk glassy alloys. J. Mater. Res. 2007. Vol. 22. P. 1087.
- Glezer A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V., Useinov S.S. Tendency of metallic crystals to amorphization in the process of severe (Megaplastic) deformation. *Russ. Phys. J.* 2012. Vol. 54. P. 898–905.
- Oak J.J., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 2009. Vol. 29. No. 1. P. 322–327.
- Caron A., Kawashima A., Fecht H.J., Louzguine-Luzguin D.V., Inoue A. On the anelasticity and strain induced structural changes in a Zr-based bulk metallic glass. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 171907.
- Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Zadorozhnyy V.Yu., Solonin A.N., Caron A., Louzguine-Luzgin D.V. Phase transformations in Zr-based bulk metallic glass cyclically loaded before plastic yielding. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 550. P. 358–362.

УДК 621.763:669.715

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОКЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Ті₂AIC МЕТОДОМ СВС-ПРЕССОВАНИЯ

© 2015 г. А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, В.А. Новиков

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет) (СГАУ)

Статья поступила в редакцию 05.06.15 г., доработана 26.07.15 г., подписана в печать 31.08.15 г.

Рассмотрена одностадийная технология получения алюмокерамических каркасных композитов путем совмещения процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) пористого каркаса из MAX-фазы состава Ti_2AlC и его пропитки под давлением расплавом алюминия (метод CBC-прессования). Выбран состав экзотермической шихты 2Ti + C ++ 22,5мас.%Al + 10мас.%TiH₂, обеспечивающий получение по технологии CBC пористого каркаса MAX-фазы Ti_2AlC без примесных фаз. Показано, что при пропитке алюминием горячего CBC-каркаса образуются новые фазы: MAX-фаза (Ti_3AlC_2), карбид (TiC) и алюминид (Al_3Ti) титана. Вместе с тем содержание базовой MAX-фазы остается высоким, и керамический компонент материала на 76 % состоит из Ti_2AlC . При анализе микроструктуры выявлено, что после пропитки и охлаждения композит имеет некоторую остаточную пористость. Выполнены экспериментальные исследования влияния давления пропитки (q = 22, 28 и 35 МПа) на распределение содержания алюминия по высоте и радиусу диаметрального сечения образца. Показано, что неоднородное распределение Al по объему образца обусловлено неоднородными полями давления и температуры и разной уплотняемостью горячих внутренних и более холодных наружных объемов образца. При увеличении давления пропитки степень уплотнения характерных зон выравнивается и неоднородность состава по объему образца уменьшается. При q = 35 МПа разность концентраций алюминия по объему образца не превышает 5 %. По уровню твердости ($HB \approx 150$ кг/мм²) CBC-прессованный алюмокерамический каркасный композит на основе MAX-фазы Ti_2AlC соответствует алюминиевым сплавам высокой прочности Al-Zn-Mg-Cu.

Ключевые слова: алюмокерамический композит, каркас, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), МАХ-фаза, пропитка под давлением.

Федотов А.Ф. – докт. техн. наук, профессор кафедры механики СамГТУ (443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244), вед. науч. сотрудник кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения (ТМиАМ) СГАУ (443086, Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: a.fedotov50@mail.ru.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ, зав. кафедрой ТМиАМ СГАУ. E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ, ст. науч. сотрудник кафедры ТМиАМ СГАУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Новиков В.А. – аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: vladislav_novyi@mail.ru.

Для цитирования: Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе MAX-фазы Ti₂AlC методом CBC-прессования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 53–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.

Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A.

Fabrication of aluminum-ceramic skeleton composites based on the Ti₂AIC MAX phase by SHS compaction

A one-stage manufacturing technology of aluminum-ceramic skeleton composites by combining the processes of self-propagating hightemperature synthesis (SHS) of a porous skeleton formed by the MAX phase of the Ti₂AlC composition and its impregnation by the aluminum melt under the pressure (SHS compaction). A composition of the exothermic charge 2Ti + C + 22.5 wt % Al + 10 wt % TiH₂, which provides the formation of a porous skeleton of the Ti₂AlC phase without impurity phases by the SHS technology, is selected. It is shown that when impregnating the hot SHS skeleton with aluminum, new phases are formed such as the MAX phase (Ti₃AlC₂), titanium carbide (TiC), and titanium aluminide (Al₃Ti). However, the content of the basic MAX phase remains high, and the ceramic component of the material consists of Ti₂AlC by 76 %. When analyzing the microstructure, it is revealed that the composite has certain residual porosity after the impregnation and cooling. The influence of the impregnation pressure (q = 22, 28 and 35 MPa) on the distribution of the aluminum content over the height and radius of the diametral sample section is investigated experimentally. It is shown that the nonuniform Al distribution over the sample bulk is caused by the nonuniform pressure and temperature fields as well as different compactibility of hot inner and colder outer sample parts. The degree of compaction of characteristic zones is leveled as the impregnation pressure increases, and composition inhomogeneity over the sample bulk decreases. The difference of aluminum concentration over the sample bulk at q = 35 MPa does not exceed 5 %. By the hardness level ($HB \approx 150$ kg/mm²), the SHS-compacted aluminum-ceramic skeleton composite based on the Ti₂AlC MAX phase corresponds to high-strength Al–Zn–Mg–Cu aluminum alloys.

Keywords: aluminum-ceramic composite, skeleton, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), MAX phase, pressure impregnation.

Fedotov A.F. – Dr. Sci. (Eng.)., Prof., Department of Mechanics, Samara State Technical University (SamSTU) (443086, Russia, Samara, Moskovskoye shosse, 34); Leading Researcher, Department of Metals Technology and Aeronautical Materials Science, Samara State Aerospace University (SSAU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244, Main building). E-mail: a.fedotov50@mail.ru.
Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials SamSTU; Head of Department of Metals Science, SSAU. E-mail: egundor@yandex.ru.
Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof., Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, SamSTU; Senior Researcher, Department of Metals Technology and Aeronautical Materials Science, SSAU. E-mail: eygelat@yandex.ru.
Novikov V.A. – Post-graduate Student, Department of Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials, SamSTU. E-mail: vladislav_novyi@mail.ru.

Citation: *Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A.* Poluchenie alyumokeramicheskikh karkasnykh kompozitov na osnove MAX-fazy Ti₂AIC metodom SVS-pressovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 53–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.

Введение

В настоящее время интенсивно разрабатываются алюмокерамические композиционные материалы, представляющие собой алюминиевые сплавы, армированные тугоплавкими керамическими соединениями [1, 2]. Их можно разбить на два вида:

 матричные композиты состоят из алюминиевой матрицы, армированной изолированными керамическими включениями;

 – каркасные композиты включают два взаимопроникающих непрерывных каркаса — из тугоплавкой керамики и алюминия.

Жесткий керамический каркас обеспечивает материалу такие преимущества, как лучшая износостойкость [3, 4], а также возможность сохранять несущую способность при температурах, превышающих $t_{пл}$ алюминия.

Основным способом получения таких композитов является пропитка под давлением пористого керамического каркаса расплавом алюминия. При этом используется двухстадийная технология: сначала путем неполного спекания получают пористый каркас из керамики, затем осуществляют его пропитку расплавом алюминия или его сплавов. Пористый каркас получают высокотемпературным спеканием массива порошков или слоя порошка, нанесенного на поверхность пористой полимерной матрицы (метод дублирования полимерной матрицы). В последнем случае каркас представляет собой проницаемую пенокерамику. Оксид алюминия (Al₂O₃), карбид кремния (SiC), нитрид кремния (Si₃N₄), карбид титана (TiC) и другие тугоплавкие соединения используются в качестве материала керамических каркасов [2, 5, 6]. Данный метод требует больших энергозатрат и дорогостоящего оборудования для получения как каркасов, так и расплава алюминия.

В этой связи заслуживает внимания исследование возможности применения одностадийной технологии СВС-прессования для изготовления каркасных композитов, в которой процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) материала совмещается с силовым компактированием горячих продуктов синтеза [7]. В отличие от двухстадийной схемы при СВС-прессовании не требуется больших затрат электроэнергии на получение керамического пористого каркаса и расплавление металла, которым пропитывается этот каркас. Метод СВС-прессования успешно опробован при получении функционально-градиентных материалов, когда пористый СВС-каркас из карбида титана пропитывали расплавом никеля [7].

В случае алюмоматричного композита применение процесса CBC-прессования выглядит следующим образом. Шихтовую заготовку из экзотермической смеси порошков, находящуюся между двумя брикетами, спрессованными из порошка алюминия, помещают в песчаную засыпку в матрице. В шихтовой заготовке электроспиралью инициируют процесс CBC, протекающий в режиме послойного горения, в результате чего образуется пористый каркас из тугоплавких продуктов горения. За счет тепла CBC алюминиевые брикеты расплавляются. После сгорания всего объема шихтовой заготовки прикладывается избыточное давление и расплавом алюминия пропитывается пористый СВС-каркас.

Следует отметить, что армирующая керамика из Al₂O₃ или SiC имеет сравнительно низкую прочность вследствие хрупкости. В современном материаловедении особое внимание привлекает новый вид тугоплавких соединений — МАХ-фазы [8]. Под МАХ-фазой понимается тройное соединение, отвечающее формуле M_{n+1}AX_n, с гексагональной плотной упаковкой, где М — переходный металл, А элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х — углерод или азот. В МАХ-фазах сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы они электро- и теплопроводны, сравнительно пластичны, имеют высокую трещино- и термостойкость, обрабатываются резанием, а как керамика они обладают низкой плотностью и высокими модулем упругости, жаростойкостью и жаропрочностью. Прочность МАХ-фаз выше, чем у Al₂O₃ или SiC. Так, прочность при изгибе спеченного оксида алюминия составляет $\sigma_{\mu_{3T}} = 294 \text{ МПа} [9], а карбида кремния —$ 126÷176 МПа [10]. У спеченной МАХ-фазы Ті₂АІС этот показатель равен $\sigma_{\mu_{3\Gamma}} = 275$ МПа [11], а у горячепрессованной — 384 МПа [12].

МАХ-фазы получают и методом CBC [13—18]. Наиболее распространен такой синтез МАХ-фаз в химических системах Ti-C-Al (карбоалюминиды Ti_2AlC и Ti_3AlC_2) и Ti-C-Si (карбосилицид Ti_3SiC_2). При этом отмечается перспективность применения CBC для промышленного производства из-за невысокой стоимости изготовления керамики из МАХфаз по сравнению с другими методами.

Основная проблема при получении МАХ-фаз путем CBC заключается в присутствии в конечных продуктах синтеза примесных фаз, которые негативно влияют на свойства материала: для системы Ti-C-Al это карбид титана TiC и интерметаллиды Al_3Ti , TiAl и Ti_3Al . Главной причиной фазовой неоднородности при синтезе МАХ-фаз является многостадийность процессов высокотемпературного гетерогенного взаимодействия компонентов порошковой смеси. При этом происходят локальные нарушения стехиометрического состава, связанные с частичным испарением Al при высоких температурах [14].

Задача синтеза МАХ-фаз усложняется при получении высокопористых СВС-материалов, когда в исходную шихту вводят газифицирующие добавки. В работе [18] выполнено экспериментальное исследование их влияния на закономерности фазообразования в системе 3Ti-2Al-2C. Рассматривали органические (канифоль, карбамид, крахмал) и неорганические (сода пищевая, бура, гидрид титана) добавки. Установлено, что применение углеродсодержащих газифицирующих добавок подавляет процесс формирования МАХ-фаз. Образование Ti₃AlC₂ происходит при использовании в качестве газифицирующих веществ буры (Na₂B₄O₇·10H₂O) или гидрида титана (TiH₂), причем первая уменьшает, а второй увеличивает относительное содержание МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . В частности, при добавке 10 мас.%¹TiH₂ продукты СВС системы 2Ті-С-25%АІ не содержат примесных фаз и состоят только из Ti₂AlC, что дало основание в настоящей работе получить каркасные композиты пропиткой алюминием продуктов синтеза системы 2Ti-C-22,5%Al-10%TiH₂.

Возможность применения процесса СВС для получения композитов в одну стадию путем пропитки алюминием синтезированных пористых МАХ-фаз ранее не исследовалась. В наиболее близкой по тематике работе [13] изучалось влияние давления и времени задержки его подачи на образование МАХфаз при горячей осадке продуктов СВС в системе 2Ti-C-20%A1.

Цель настоящей работы — получить методом CBC-прессования алюмокерамические каркасные композиты на основе пропитки Al-расплавом горячей пористой MAX-фазы Ti₂AlC и исследовать их свойства.

Материалы и методики исследования

Шихтовые смеси составляли из следующих порошков: титан марки ПТС, углерод технический (сажа) П-804Т и алюминий ПА-4. Приготовление экзотермической смеси массой 200 г осуществляли в шаровой мельнице объемом 1 л при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания составляло 4 ч. Из порошковых смесей односторонним прессованием в цилиндрической матрице получали шихтовые заготовки диаметром 54 мм. Их масса составляла 70 г, относительная плотность — 0,63±0,02. Алюминиевые брикеты диаметром 54 мм также изготавливали односторонним прессованием. Масса одного брикета составляла 25 г, относительная плотность — 0,75. Для уменьшения искажения формы СВС-прессованных образцов по окружности

¹ Здесь и далее в составах смесей имеются в виду мас.%.

верхней опорной поверхности шихтовой заготовки формовали фаску размером 2 мм под углом 45°.

Расчет пористости соответствующих тугоплавких соединений с учетом относительного изменения объема конденсированной фазы вследствие химических реакций СВС и относительного изменения объема заготовки [7] показал, что в рассматриваемом случае пористость каркаса составляет 50,5 %. Для полной пропитки такого СВС-каркаса массой $M_{\rm CBC} = 70$ г содержание алюминия должно составлять 48 г. В экспериментах принимали $M_{\rm Al} = 50$ г и из порошка алюминия спрессовывали два брикета массой по 25 г. В итоге теоретическая концентрация алюминия в композите с учетом его содержания в шихте должна составлять $C_{\rm Al}^{\rm reop} = 54$ %.

СВС-прессование осуществляли на гидравлическом прессе модели Д-1932 в цилиндрической прессформе-реакторе диаметром 125 мм с теплоизолирующей песчаной оболочкой. Давление прессования, т.е. пропитки, составляло q = 22, 28 и 35 МПа. Для исключения фильтрации расплава алюминия в песчаную оболочку между ней и алюминиевыми брикетами размещали слой плотной углеткани. Время от полного сгорания всего объема шихтовой заготовки до момента приложения давления, или время задержки прессования, составляло 10 с. Пропитку под давлением осуществляли в течение 20 с.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на дифрактометре ARLX'trA. Использовали Си K_{α} -излучение при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta =$ = 5÷80 град со скоростью 2 град/мин. Распределение алюминия по высоте и радиусу синтезированного образца изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390A с приставкой Jeol JED-2200. Спектральный анализ проводили в локальных областях размером 1×3,6 мм. Концентрацию компонентов определяли как среднее значение из 3-4 измерений. Твердость по Бринеллю измеряли на приборе ТШ-2М. Нагрузка составляла 250 кгс, диаметр шарика — 5 мм, время выдержки — 30 с.

Результаты эксперимента и их обсуждение

При взаимодействии расплава алюминия с горячим СВС-каркасом из МАХ-фазы Ti₂AlC возможно образование новых фаз. Результаты РФА показали,

таолица т		
Фазовый сост	гав СВС-пресс	ованного композита

T-6-----

Фаза	Содержание, мас.%	Температура плавления (распада) <i>t</i> _{пл} , °C
Ti ₂ AlC	50	~1500
Al	34	660
Ti ₃ AlC ₂	7	~2100
TiC	5	~3000
Al ₃ Ti	4	1395

что давление пропитки практически не оказывает влияния на фазовый состав СВС-прессованного композита.

Осредненный фазовый состав центральной зоны алюмокерамического каркасного CBC-композита приведен в табл. 1. Согласно РФА при пропитке алюминием горячего CBC-каркаса происходит образование новых фаз: MAX-фазы Ti_3AlC_2 , TiC и Al_3Ti . Вместе с тем содержание базовой MAX-фазы остается высоким, и керамическая компонента композита на 76 % состоит из Ti_2AlC . Распад фазы Ti_2AlC начинается при температуре 1500 °C (см. табл. 1), и она превращается в MAX-фазу Ti_3AlC_2 по реакции [19]

$$2\mathrm{Ti}_{2}\mathrm{AlC} = \mathrm{Ti}_{3}\mathrm{AlC}_{2} + \mathrm{Ti}\mathrm{Al}_{1-x} + x\mathrm{Al}_{(\mathrm{ras})}$$

Вновь образующаяся фаза Ti₃AlC₂ является тугоплавкой с $t_{пл} \sim 2100$ °C [20]. Наиболее легкоплавкой фазой CBC-каркаса является интерметаллид Al₃Ti с $t_{пл} = 1395$ °C, однако ее содержание малó — не более 4 %.

Макроструктура в вертикальном сечении средней части образца до и после пропитки представлена на рис. 1. Пористый СВС-каркас получается при малом давлении прижатия только весом пунсона и после охлаждения без приложения давления прессования содержит расслойные трещины. В случае же пропитки расплавом алюминия горячего пористого СВС-каркаса с приложением давления прессования охлажденный образец имеет структуру заполненного алюминием каркаса и меньшую высоту при отсутствии расслойных трещин. Однако если посмотреть на микроструктуру исходного образца и после его пропитки (рис. 2), то видно, что алюминий заполняет поры каркаса продуктов СВС не полностью, т.е. алюмокерамический каркасный композит сохраняет некоторую остаточную пористость. Это может быть объяснено недостаточной смачиваемостью каркаса продуктов CBC расплавом алюминия, когда под приложенным давлением заполняются только крупные поры, как это видно на рис. 2, *б*.

Для оценки степени гомогенности было исследовано распределение Al по объему CBC-прессо-



Рис. 1. Макроструктура образца до (*a*) и после (*б*) пропитки под давлением 28 МПа



Рис. 2. Микроструктура образца до (*a*) и после (*б*) пропитки под давлением 28 МПа

ванных каркасных композитов. Содержание алюминия (C_{Al}) определяли с помощью РСМА локальных объемов, расположенных вдоль радиуса в срединной плоскости и вертикальных сечениях. Распределение C_{Al} по радиусу образца (ось *x*) для различных давлений пропитки представлено на рис. 3.

Для всех исследованных величин q в радиальном направлении формируются две зоны с примерно постоянной величиной C_{Al} — центральная и периферийная, причем в первой алюминия содержится меньше. При удалении от центральной зоны значения C_{Al} монотонно увеличиваются и в периферийной зоне выходят на стационарный уровень. При радиусе образца R = 27 мм размер центральной зоны составляет около 10 мм. При низком давлении прессования (q = 22 МПа) значения C_{Al} в обеих зонах меньше, чем при более высоких. При q == 28 и 35 МПа в одноименных зонах диаметрального сечения образца содержится практически одинаковое количество алюминия. С учетом погрешности метода РСМА концентрация Al на внешней границе



Рис. 3. Распределение содержания алюминия по радиусу образца



Рис. 4. Распределение содержания алюминия по высоте образца в центральной зоне

периферийной зоны (y > 20 мм) при этих давлениях пропитки примерно соответствует теоретической, равной $C_{A1}^{\text{теор}} = 54 \%$.

Распределение содержания алюминия по высоте образца (ось у) в осевом сечении центральной зоны при x = 0 в зависимости от давления пропитки представлено на рис. 4. Здесь же приведены средние значения \overline{C}_{A1} в рассматриваемом сечении образца. Видно, что содержание Al по высоте образца распределено неоднородно и зависимости $C_{Al}(y)$ имеют вид С-образных кривых: во внутренних объемах образца (y = 6 мм) алюминия меньше, чем в приповерхностных. При повышении давления пропитки до 28 и 35 МПа происходит рост C_{A1} во внутренних объемах и в сечении в целом (параметр СА). В приповерхностных объемах концентрация Al для всех значений q приближается к теоретической $C_{A1}^{\text{теор}} =$ = 54 %. Увеличение давления пропитки приводит к повышению среднего содержания алюминия в осевом сечении образца с 40 % при q = 22 МПа до ≈ 45 % при q = 28 и 35 МПа. Вместе с тем экспериментальные значения \overline{C}_{Al} заметно меньше теоретической концентрации $C_{A1}^{\text{теор}}$.

По сравнению с центральной периферийная зона характеризуется существенно меньшей неоднородностью состава. При малом давлении пропитки (q = 22 МПа) еще сохраняется различие состава в верхних (y > 6 мм) и нижних (y < 6 мм) объемах образца и зависимость $C_{Al}(y)$ сохраняет С-образный вид. Однако при q = 28 и 35 МПа формируется практически однородный по содержанию Al материал. В целом повышение давления пропитки сопровождается

увеличением концентрации Al в рассматриваемом сечении образца.

Полученные результаты по распределению СА1 по высоте (см. рис. 4) могут быть объяснены неоднородностью распределения осевого давления по толщине песчаной оболочки, в которой находится пропитываемый образец. Известно, что при одностороннем прессовании из-за внешнего трения величина осевого давления уменьшается в направлении от пуансона ко дну матрицы. Соответственно, давление пропитки на нижней опорной поверхности будет меньше, чем на верхней. В результате значения САІ в нижних объемах будут ниже, чем в верхних, что особенно наглядно видно при q = = 22 МПа (см. рис. 4, *a*). При *q* = 28 и 35 МПа этот эффект проявляется в смещении области минимального содержания алюминия к нижней опорной поверхности с меньшим давлением пропитки (см. рис. 4, б, в). В периферийной зоне влияние перепада давления на процесс фильтрации уменьшается и наблюдается только при малом значении $q = 22 \text{ M}\Pi a.$

Как известно, технологические схемы получения каркасных композитов методом пропитки различаются способами создания давления на жидкий металл [22]. Различают самопроизвольную пропитку и пропитку под давлением. Первая из них происходит под действием капиллярного давления и определяется смачиваемостью твердого каркаса металлическим расплавом. Был проведен эксперимент, в котором давление q = 0,01 МПа создавалось только весом пуансона от пресс-формы-реактора, результаты ко-

NП		Ячейка центј	ральной зоны		Ячейка периферийной зоны					
q, MHa	<i>h</i> , мм	$\delta_h, \%$	$C_{\rm Al}^{\rm reop}$, %	\overline{C}_{Al} , %	<i>h</i> , мм	$\delta_h, \%$	$C_{\rm Al}^{\rm reop}$, %	$\overline{C}_{ m Al}$, %		
22	14,5	3,3	52,2	40,0	14,8	1,3	53,3	36,0		
28	14,0	6,7	50,4	44,8	14,3	4,7	51,5	44,6		
35	13,5	10,0	48,6	45,4	14,0	6,7	50,4	48,8		

Таблица 2 Высота ячеек и содержание в них алюминия

торого показали, что глубина пропитки составила меньше 1 мм. Поэтому роль самопроизвольной пропитки пренебрежимо мала, и закономерности пропитки при CBC-прессовании определяются фильтрацией под давлением алюминия в пористый каркас.

При пропитке под давлением фильтрация Al-расплава сопровождается уплотнением пористого CBC-каркаса и уменьшением объема пор. Уплотнение каркаса проявляется в уменьшении размеров CBC-прессованных образцов (см. рис. 1). Причем их радиальные размеры изменяются незначительно, и степень уплотнения можно оценить по изменению высоты образца:

$$\delta_h = [(h_0 - h)/h_0] \cdot 100 \%,$$

где $h_0 = 15$ мм и h — начальная и конечная высоты CBC-прессованного образца.

При условии полного заполнения порового пространства расчетная концентрация алюминия (C_{Al}^{pac4}) в ячейке единичной толщины и высотой *h* будет отличаться от теоретической множителем h/h_0 . Результаты вычислений C_{Al}^{pac4} в вертикальных ячейках центральной и периферийной зон приведены в табл. 2. Здесь же представлены осредненные экспериментальные значения \overline{C}_{Al} . В центральной зоне рассматривали ячейку при x = 0, в периферийной при $x = 22\pm 1$ мм после выхода зависимости $C_{Al}(x)$ на стационарное значение.

Согласно данным табл. 2, при СВС-прессовании происходят уменьшение высоты образца и уплотнение пористого каркаса, причем центральная зона уплотняется в большей степени, чем периферийная. Разная уплотняемость обусловлена различной температурой этих зон. При контакте с холодной песчаной оболочкой происходит непрерывное охлаждение образца, вследствие чего температура в центральной зоне выше, чем в периферийной [7]. Под действием давления пропитки горячие объемы уплотняются сильнее, чем относительно холодные, и содержание алюминия в плотных объемах будет меньше, чем в рыхлых.

Алюмокерамические композиты широко используются в качестве конструкционных материалов, поэтому практический интерес представляет уровень их механических свойств. Дискообразная форма CBC-прессованных образцов не позволяет провести испытания на растяжение, поэтому определяли твердость по Бринеллю (*HB*) в двух характерных зонах диаметрального сечения образца — центральной и периферийной (рис. 5). В последней содержится больше алюминия, и твердость этой зоны меньше, чем центральной.

В периферийной зоне усредненная твердость мало зависит от давления пропитки и составляет HB == 128÷132 кг/мм². Твердость центральной зоны растет с увеличением давления пропитки: от 140 кг/мм² при q = 22 МПа до 150—152 кг/мм² при q = 28 и 35 МПа. В целом полученный CBC-прессованный каркасный алюмокомпозит по уровню твердости соответствует промышленным алюминиевым сплавам высокой прочности Al—Zn—Mg—Cu, в частности прессованному сплаву B95 с $HB = 150\div160$ кг/мм² [21]. Однако упрочнение за счет каркаса из тугоплавкой МАХ-фазы состава Ti₂AlC с температурой распада около 1500 °С должно обеспечить ему более высокую





жаропрочность по сравнению с промышленными сплавами.

Кроме того, увеличение твердости, прочности и жаропрочности может быть достигнуто за счет уменьшения остаточной пористости CBC-прессованного композита. Это может быть выполнено путем увеличения смачиваемости каркаса продуктов CBC расплавом алюминия и варьирования параметров CBC-прессования, а также пластического деформирования полученного пористого композита при последующей обработке давлением, что будет являться предметом дальнейших исследований.

Заключение

Таким образом, показано, что метод CBC-прессования может быть применен для получения алюмокерамических композитов с каркасом на основе MAX-фазы Ti₂AlC. При этом последовательно осуществляются:

— синтез пористого керамического каркаса при сжигании смеси порошков 2Ti+C+25% Al с добавкой 10 мас.% TiH₂ в качестве порообразователя для получения MAX-фазы состава Ti₂AlC без приложения давления;

— расплавление теплом химических реакций прилегающих алюминиевых брикетов;

 приложение избыточного давления и пропитка под давлением каркаса расплавом алюминия.

После пропитки и охлаждения композит имеет некоторую остаточную пористость. Кроме того, для него характерно формирование неоднородного распределения алюминия по объему образца, обусловленного неоднородными полями давления и температуры и разной уплотняемостью горячих внутренних и более холодных наружных объемов образца. По уровню твердости CBC-прессованный алюмокерамический каркасный композит соответствует промышленным алюминиевым сплавам высокой прочности системы Al—Zn—Mg—Cu.

Для увеличения прочностных характеристик композита необходимо провести исследования по уменьшению его остаточной пористости как за счет улучшения смачиваемости CBC-каркаса Al-расплавом и варьирования параметров процесса CBC-прессования, так и за счет последующей обработки пластическим деформированием.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ регионального конкурса «р_поволжье_а» (проект № 14-08-97066).

Литература

- Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // Int. J. Autom. and Mech. Eng. 2011. Vol. 4. P. 471–480.
- Binner J., Chang H., Higginson R. Processing of ceramicmetal interpenetrating composites // J. Europ. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 837–842.
- Li J., Binner J., Higginson R. Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration // Wear. 2012. Vol. 276. P. 94–104.
- Wang H., Wang S., Liu G., Wang Y. AlSi₁₁/Si₃N₄ interpenetrating composites. Tribology properties of aluminum matris composites // Advan. Mater. Phys. and Chem. 2012. Vol. 2. No. 4B. P. 130–133.
- 5. *Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G.* Bi-continuous metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 303. P. 37–45.
- Lan J., Yan-li J., Liang Y., Nan S., You-dong D. Experimental study and numerical analysis on dry friction and wear performance of co-continuous SiC/Fe-40Cr against SiC/2618 A1 alloy composites // Trans. Nonfer. Met. Soc. China. 2012. Vol. 22. P. 2913–2924.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
- Barsoum M. W. Thermodynamically stable nanolaminates // Progr. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физикохимические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1978.
- 10. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
- Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review // J. Mater. Sci. Technol. 2010. Vol.26. No. 5. P. 385–416.
- Wang P., Mei B., Hong X., Zhou W. Synthesis of Ti₂A1C by hot pressing and its mechanical and electrical properties// Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2007. Vol.17. P. 1001– 1004.
- Ge Z., Chena K., Guo J., Zhou H., Ferreira J.M.F. Combustion synthesis of ternary carbide Ti₃AlC₂ in Ti–Al–C system // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 567–574.
- 14. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Штанский Д.В., Петржик М.И. Самораспространяющийся высокотемпе-

ратурный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе Ti-Cr-Al-C // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2008. No. 3. C. 34-46.

- Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytschev A.E. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti–Al–C system // Int. J. SHS. 2009. Vol. 18. No. 3. P. 194–199.
- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Refr. Met. and Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 152–161.
- Thomas T., Bowen C.R. Thermodynamic predictions for the manufacture of Ti₂AlC MAX-phase ceramic by combustion synthesis // J. Alloys and Comp. 2014. Vol. 602. P. 72–77.
- 18. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Ермошкин А.А., Давыдов Д.М. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХфаз в системе Ti—C—Al // Изв. Самар. НЦ РАН. 2014. T. 16. No. 6. C. 50—55.
- Spencer C.B. Fiber-Reinforced Ti₃SiC₂ and Ti₂AlC MAX Phase Composites // A Thesis of Master of Science in Materials Science and Engineering. Drexel University, 2010.
- Ермошкин А.А. СВС-прессование многокомпонентных катодов на основе систем Ti—C—Al и Ti—C—Al—Si для нанесения вакуумно-дуговых покрытий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Самара: СамГТУ, 2012.
- Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник / Под ред. Ф.И. Квасова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1984.
- 22. *Тучинский Л.И*. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986.

References

- Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Autom. and Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471–480.
- Binner J., Chang H., Higginson R. Processing of ceramicmetal interpenetrating composites. J. Europ. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 837–842.
- 3. Li J., Binner J., Higginson R. Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpen-

etrating composites produced by pressureless infiltration. *Wear.* 2012. Vol. 276. P. 94–104.

- Wang H., Wang S., Liu G., Wang Y. AlSi₁₁/Si₃N₄ interpenetrating composites. Tribology properties of aluminum matris composites. *Advan. Mater. Phys. and Chem.* 2012. Vol. 2. No. 4B. P. 130–133.
- 5. Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G. Bi-continuous metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 303. P. 37–45.
- Lan J., Yan-li J., Liang Y., Nan S., You-dong D. Experimental study and numerical analysis on dry friction and wear performance of co-continuous SiC/Fe-40Cr against SiC/2618 Al alloy composites. *Trans. Nonfer. Met. Soc. China.* 2012. Vol. 22. P. 2913–2924.
- Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov. A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder Technology of Self-propagating High-temperature Synthesis of Materials]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007.
- Barsoum M. W. Thermodynamically stable nanolaminates. Progr. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Samsonov G.V., Borisova A.L., Zhidkova T.G. et al. Phisikokhimicheskie svoistva okislov: Spravochnik [Physical and chemical properties of oxides: reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1978.
- Samsonov G.V., Vinnitsky I.M. Tugoplavkie soedineniya: Spravochnik [Refractory compounds: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
- Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review. J. Mater. Sci. Technol. 2010. Vol. 26. No. 5. P. 385–416.
- Wang P., Mei B., Hong X., Zhou W. Synthesis of Ti₂A1C by hot pressing and its mechanical and electrical properties. *Trans. Nonfer. Met. Soc. China.* 2007. Vol. 17. P. 1001–1004.
- Ge Z., Chena K., Guo J., Zhou H., Ferreira J.M.F. Combustion synthesis of ternary carbide Ti₃AlC₂ in Ti-Al-C system. J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 567–574.
- Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturny sintez keramicheskikh materialov na osnove M_{n+1}AX_n phaz v sisteme Ti-Cr-Al-C [Self-propagating high-temperature synthesis of ceramics on the base of M_{n+1}AX_n phases in the system of Ti-Cr-Al-C]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2008. No. 3. P. 34–46.
- 15. Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytschev A.E. Hot forging of MAX compounds SHS-pro-

duced in the Ti-Al-C system. *Int. J. SHS*. 2009. Vol. 18. No. 3. P. 194–199.

- Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti₃SiC₂ by self-propagating high-temperature synthesis. Int. J. Refr. Met. and Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 152–161.
- Thomas T., Bowen C.R. Thermodynamic predictions for the manufacture of Ti₂AlC MAX-phase ceramic by combustion synthesis. J. Alloys and Comp. 2014. Vol. 602. P. 72–77.
- 18. Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A., Davydov D.M. Vliyanie gazifitsiruyushchikh dobavok na phazovy sostav produktov goreniya pri samorasprostranyayushchemsya vysokotemperaturnom sinteze MAX-phaz v sisteme Ti-C-A1 [The influence of gasifying additives on phase composition of combustion products at selfpropagating high-temperature synthesis of MAX-phases in

Ti-C-Al system]. *Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2014. Vol. 16. No. 6. P. 50–55.

- Spencer C.B. Fiber-Reinforced Ti₃SiC₂ and Ti₂AlC MAX Phase Composites. In: A Thesis of Master of Science in Materials Science and Engineering. Drexel University, 2010.
- 20. Ermoshkin A.A. SVS-pressovanie mnogokomponentnykh katodov na osnove system Ti-C-Al i Ti-C-Al-Si dlya naneseniya vakuumno-dugovykh pokryty [SHS-compaction of multicomponent cathodes of the Ti-C-Al and Ti-C-Al-Si systems for vacuum-arc coatings]: Selfsummary of PhD thesis. Samara: SamSTU, 2012.
- Promyshlennye alyuminievye splavy: Spravochnik [Industrial aluminum alloys: Reference book]. Eds. F.I. Kvasov, I.N. Fridlyander. Moscow: Metallurgiya, 1984.
- 22. *Tuchinsky L.I.* Kompositsionnye materialy, poluchaemye metodom propitki [Composites made by infiltration method]. Moscow: Metallurgiya, 1986.

УДК 54.19.669

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТАЛЛОТЕРМИЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2015 г. В.В. Гостищев, И.А. Астапов, А.В. Меднева, Ри Хосен, С.Н. Химухин

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН (ХНЦ ДВО РАН), г. Хабаровск

Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 24.04.14 г., доработана 01.08.14 г., подписана в печать 15.08.14 г.

Изучены условия получения интерметаллидных сплавов NiAl, NiAl–Cr, NiAl–Cr–Mo–W совместным алюминотермическим восстановлением исходных оксидов металлов. Определены термодинамические характеристики протекающих при этом реакций. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала (ΔG^0 , кДж/моль) реакций восстановления оксидов указывает на высокую вероятность образования сплавов. Методом дифференциального термического анализа выявлено, что восстановление оксидов металлов вступает в активную фазу после расплавления алюминия при ~650 °C и протекает по гетерогенному механизму в интервале температур 800–1100 °C. Установлен оптимальный состав исходной шихты, обеспечивающий максимальный выход металлов в сплавы. Экспериментально найдено, что выход металлов в сплавы составляет 85-92 мас.%. Продукты синтеза идентифицированы элементным и рентгенофазовым методами анализа как интерметаллиды системы NiAl, содержащие включения хрома, молибдена, вольфрама. Показано, что концентрация включений варыируется в пределах 1,5–6,5 мас.%. Определена микротвердость сплавов, которая изменяется от 3546 до 7436 МПа в зависимости от содержания легирующих элементов.

Ключевые слова: никелиды алюминия, металлотермия, оксиды, легирующие элементы, хром, молибден, вольфрам, рентгенофазовый анализ, микроструктура.

Гостищев В.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН и кафедры «Литейное производство и технология металлов» (ЛПиТМ) ТОГУ (680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136, ауд. 101п). Е-mail: Gost.v.v@mail.ru.

АстаповИ.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Хосен Ри – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: opirus@bk.ru.

Меднева А.В. – аспирант кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Химухин С.Н. – докт. техн. наук, ст. науч. сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН и кафедры ЛПиТМ ТОГУ. E-mail: ximyxin@mail.ru.

Для цитирования: Гостищев В.В., Астапов И.А., Меднева А.В., Хосен Ри, Химухин С.Н. Получение легированных никелидов алюминия металлотермией оксидов металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. C. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69.

Gostishchev V.V., Astapov I.A., Medneva A.V., Hosen Ri, Khimukhin S.N.

Fabrication of alloyed aluminum nickelides by metallothermy of metals oxides

Fabrication conditions of NiAl, NiAl–Cr and NiAl–Cr–Mo–W alloys by joint aluminothermic reduction of initial metal oxides are investigated. Thermodynamic characteristics of accompanying reactions are determined. The temperature dependence of the isobaric potential change (ΔG^0 , kJ/mol) of reduction reactions of oxides point to high formation probability of alloys. It is revealed by differential thermal analysis that the reduction of metal oxides enters the active phase after aluminum is melted at ~650 °C and progresses according to the heterogeneous mechanism in a temperature range of 800–1100 °C. The optimal composition of the initial charge, which provides the maximal yield of metals into alloys, is established. It is found experimentally that the yield of metals into alloys constitutes 85–92 wt.%. Synthesis products are identified by the elemental and X-ray phase analyses as intermetallic compounds of the Ni–Al system, which contain inclusions of chromium, molybdenum, and tungsten. It is shown that the concentration of inclusions varies in a range of 1,5–6,5 wt.%. The microhardness of alloys is determined to vary from 3546 to 7436 MPa depending on the content of alloying elements.

Keywords: aluminum nickelides, metallothermy, oxides, alloying elements, chromium, molybdenum, X-ray phase analysis, microstructure. **Gostishchev V.V.** – Cand. Sci. (Eng.), Art. Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN and Pacific National University(PNU)

(680035, Russia, Khabarovsk, Tihookeanskaya str., 136). E-mail: Gost.v.v@mail.ru.

Astapov I.A. - Cand. Sci., Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN. E-mail: immaterial_khv@mail.ru.

Hosen Ri – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department «Foundry and metal technology» of PNU. E-mail: opirus@bk.ru.

Medneva A.V. – Graduate Student, Department «Foundry and metal technology» of PNU. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Khimukhin S.N. – Dr. Sci. (Eng.), Art. Scientific, Institute of Materials HNTS DVO RAN and PNU. E-mail: ximyxin@mail.ru.

Citation: *Gostishchev V.V., Astapov I.A., Medneva A.V., Hosen Ri, Khimukhin S.N.* Poluchenie legirovannykh nikelidov alyuminiya metallotermiei oksidov metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 6. P. 63–69. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-63-69.

Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya • 6 • 2015

Введение

Создание материалов со специальными свойствами является одним из приоритетных направлений современного материаловедения [1]. Весьма перспективна в этом плане разработка сплавов на основе интерметаллидов системы NiAl [2, 3]. Интерметаллиды, в том числе никелиды алюминия, занимают промежуточное положение между металлами и керамикой как по типу химической связи, так и по свойствам [4, 5]. Это определяет их физико-механические характеристики: высокую прочность, жаро- и коррозионную стойкость, антифрикционные свойства, относительно низкий удельный вес [6], в формировании которых важнейшую роль играет легирование тугоплавкими металлами. Например, сплавы, в которых часть атомов никеля и алюминия замещается хромом, молибденом, вольфрамом и другими металлами, обладают повышенным сопротивлением окислению при температуре 1200 °С [7—9] и могут найти применение в качестве покрытий деталей машин, работающих в сложных условиях эксплуатации.

В настоящее время проблема получения никелидов и их сплавов решается путем использования, главным образом, традиционных технологий, которые отличаются большими энергозатратами, многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество получаемого продукта. Проводятся исследования, направленные на повышение эффективности известных и поиск новых методов изготовления сплавов на основе интерметаллидов [10—13].

Одним из путей решения проблемы разработки прогрессивной, экономичной технологии является получение сплавов путем металлотермического совместного восстановления оксидов исходных металлов. Тепловые эффекты экзотермических реакций, характерные для этих процессов, позволяют в ряде случаев отказаться от печных установок для нагрева шихты. Это существенно упрощает технологию и снижает себестоимость продукции [14].

Цель настоящей работы — получение никелидов алюминия и их сплавов с хромом, молибденом, вольфрамом путем металлотермического восстановления оксидов исходных металлов.

Методика и материалы

Исходными веществами для синтеза интерметаллидов служили: оксиды никеля NiO (чистотой 98,9 мас.%), хрома Cr_2O_3 (98,0 мас.%), молибдена MoO₃ (98,5 мас.%), вольфрама WO₃ (98,5 мас.%), порошок алюминия (99,5 мас.%, средний размер частиц 50 мкм), кальций фтористый марки «Ч».

Фазовый состав сплавов исследовали на дифрактометре ДРОН-7. Элементный анализ полученных материалов выполняли на спектрометре Спектроскан МАКС-GV. Термический анализ металлотермических систем осуществляли с помощью дериватографа Q-1500. Микроструктуру оценивали с использованием оптического микроскопа Planar-Micro-200.

На первом этапе металлотермическую плавку проводили внепечным способом — в атмосфере воздуха в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. Далее синтез интерметаллидов выполняли в специальном реакторе (в алундовых тиглях) в среде аргона. Исходные компоненты смешивали в определенных массовых соотношениях до получения однородной по составу шихты. Металлотермическая реакция, инициируемая электрозапалом, далее протекает без внешнего подогрева. В результате плавки образуются продукты двух видов: металлическая фаза в форме компактного слитка и шлак, легко отделяющиеся друг от друга.

Результаты и их обсуждение

Процесс металлотермического получения сплавов с определенной долей приближения может быть представлен в виде суммы восстановительных реакций оксидов металлов. Термодинамические характеристики этих реакций, лежащих в основе синтеза сплавов, представлены в табл.1.

Оценка температурной зависимости изменения изобарного потенциала (ΔG^0_{40K} , кДж/моль) реакций алюминотермического восстановления оксидов никеля, хрома, молибдена и вольфрама показывает, что его значения лежат в области, благоприятной для образования сплавов этих металлов (табл. 1, рис.1).

Из приведенных данных следует, что термодинамически наиболее устойчив оксид хрома, и при стехиометрическом соотношении Cr₂O₃—Al, в условиях внепечного процесса хром восстанавливается недостаточно полно в отличие от никеля, молибдена и вольфрама.

Восстановление оксидов металлов алюминием исследовано методом дифференциального терми-

Реакции восстановления оксидов металлов	<i>Т</i> _{ад} ,К	<i>Q</i> , кДж/моль	$\Delta G^0_{40\mathrm{K}}$, кДж/моль	Расход алюминия, кг/кг оксида
$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$	3500	968	-944	0,241
$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$	3200	536	-524	0,335
$MoO_3 + 2Al = Mo + Al_2O_3$	3800	930	-914	0,375
$WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$	3900	835	-819	0,233

Таблица 1 Параметры алюминотермических реакций

ческого анализа. Результаты опытов по термографированию смесей оксидов металлов с порошкообразным алюминием в стехиометрических соотношениях представлены на рис. 2.

При нагревании в атмосфере воздуха на кривых ДТА наблюдаются два эффекта: эндотермический при температуре плавления алюминия и экзотермический, отвечающий взаимодействию алюминия с оксидом металла. При этом восстановление оксидов вступает в активную фазу после расплавления алюминия при температуре ~650°С и протекает по гетерогенному механизму в интервале $T = 800 \div$ ÷1100 °C.

Состав исходной шихты для синтеза никелидов устанавливали с учетом стехиометрического соотношения основных компонентов в реакциях восстановления — оксидов металлов и алюминиевого порошка (см. табл. 1). Очевидно, что для успешного хода металлотермического синтеза интерметаллидов необходимо обеспечить определенный тепловой эффект, достаточный для расплавления шихты и



Рис. 1. Температурная зависимость изобарного потенциала реакций алюминотермического восстановления оксидов *1* – Cr₂O₃, *2* – WO₃, *3* – MoO₃, *4* – NiO

Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya • 6 • 2015

формирования интерметаллидов. При этом следует заметить, что в алюминотермической системе NiO— Al, в том числе при избытке алюминия, температурная область получения сплава интерметаллида ограничена температурой плавления тугоплавкого продукта реакции ($T_{nл.NiAl} = 1638$ °C) и температурой кипения наиболее летучего компонента шлаковой фазы ($T_{кип.CaF_2} = 2510$ °C). При избытке алюминия в составе шихты возможно некоторое смещение верхней границы интервала в область повышенной температуры, но не более $T_{кип}$ шлаковой фазы. По данным работы [15] в системе NiO—Al развивается температура 2470 °C.

Эксперименты показали, что по мере увеличения избытка восстановителя в составе шихты значительная его часть переходит в сплав, не участвуя в восстановлении. При этом скорость горения металлотермической смеси прогрессивно ускоряется, процесс протекает с выносом вещества из тигля. Это сокращает выход целевого продукта. Для снижения скорости горения и обеспечения полноты выхода металла в состав шихты вводят балластную добавку, которая одновременно выполняет роль флюса, улучшающего условия формирования компактных слитков металлов. В качестве добавки используют фтористый кальций. Выход металлов в сплав в этом случае достигает 85—92 мас.%. Условия получения сплавов и их характеристики приведены в табл. 2.

Результаты элементного и рентгенофазового анализов показали, что получены интерметаллиды состава NiAl с переменным содержанием легирующих металлов — хрома, молибдена, вольфрама (табл. 2, рис. 3).

Исследована микроструктура полученных сплавов (рис. 4). Так, образец, синтезированный в атмосфере воздуха (обр. 1 в табл. 2), включает в свою структуру основную фазу (NiAl) и шлаковую фазу сложного состава (Al₂O₃·CaF₂, примесь материала

Таблица 2

	У	словия пол	учения.	состав и	микро	отвердост	гь никелидов	алюминия
--	---	------------	---------	----------	-------	-----------	--------------	----------

NG	Состав исходной шихты (соотношение компонентов)		одержан	Фазорый	П					
л <u>∘</u> обр.			Al	Cr	Мо	w	Примеси, Fe	состав	<i>н</i> _µ , МПа	
1	NiO-Al-CaF ₂ 1:0,45:0,5 (в атмосфере воздуха)	64,5	33,6	_	_	_	0,7	NiAl Шлак	3546 7500	
1′	NiO–Al–CaF ₂ 1:0,45:0,5	68,1	31,7	_	_	_	0,2	NiAl	3562	
2	NiO-Cr ₂ O ₃ -Al-CaF ₂ 1:0,1:0,55:0,6	63,4	30,7	3,7	_	_	0,6	NiAl	4672	
3	NiO-Cr ₂ O ₃ -MoO ₃ -WO ₃ -Al-CaF ₂ 1:0,04:0,04:0,04:0,55:0,6	60,1	30,7	2,04	1,61	1,8	0,5	NiAl	6200	
4	NiO-Cr ₂ O ₃ -MoO ₃ -WO ₃ -Al-CaF ₂ 1:0,07 :0,07 :0,07 : 0,6 : 0,6	56,0	32,3	3,55	3,21	3,20	0,8	NiAl	7386	
5	NiO-Cr ₂ O ₃ -MoO ₃ -WO ₃ -Al-CaF ₂ 1:0,14:0,14:0,14:0,65:0,65	57,3	22,0	6,60	6,49	5,64	0,4	NiAl, Cr, Mo, W	7436	
Примеч	Примечание. Образны 1'-5 получены в атмосфере аргона.									



в стехиометрических соотношениях

 $\textit{a}-\text{NiO-Al},\textit{b}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al},\textit{s}-\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3-\text{Al},\textit{s}-\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{WO}_3-\text{Al}$

- |









Рис. 4. Микроструктура никелидов алюминия *a*- NiAl (обр. *I*); *б* - NiAl-Cr-Mo-W (обр. *5*)



Рис. 5. РЭМ-изображение сплава NiAl (обр. *1*′) Элементный состав в точках, мас. %: *1* – 68,05 Ni, 31,95 Al; *2* – 68,12 Ni, 31,88 Al; *3* – 68,04 Ni, 31,96 Al; *4* – 68,45 Ni, 31,55 Al

футеровки), отличающиеся величинами микротвердости: $H_{\mu} = 3546$ и 7500 МПа соответственно. На его дифрактограмме отмечаются рефлексы малой интенсивности, характерные для Al₂O₃ (см. рис. 3). Структура сплавов, полученных в атмосфере аргона, представлена основной фазой NiAl (обр. *I'* в табл. 2 и рис. 5) и основной фазой NiAl с включениями Cr, Mo, W по границам зерен (обр. 5 в табл. 2 и рис. 4, δ). Микротвердость легированных сплавов ($H_{\mu} = 7436$ МПа) существенно выше, чем у исходных интерметаллидов (3546 МПа).

Заключение

Получены никелиды алюминия NiAl, легированные хромом, молибденом и вольфрамом, при алюминотермическом восстановлении оксидов металлов. Установлен состав исходной шихты, определены основные условия получения сплавов. Результаты термодинамической оценки и термического анализа алюминотермических систем указывают на высокую вероятность восстановления оксидов металлов и согласуются с экспериментальными данными по получению сплавов.

По результатам рентгенофазового и элементного анализов полученные сплавы идентифицируются как никелиды состава NiAl, содержащие хром, молибден и вольфрам в пределах 1,5—6,5 мас.% Найдено, что микротвердость легированных сплавов ($H_{\mu} = 7436$ МПа) существенно выше, чем никелида алюминия (3546 МПа).

Литература

- Анциферов В.Н., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н., Бецофен С.Я., Бондаренко Г.Г. Новые материалы: Сборник / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2002.
- Скачков О.А., Дзнеладзе Ж.И. Новые порошковые материалы для авиационно-космической техники, металлургического оборудования и энергетического машиностроения // Металлург. 2000. No. 3. С.40—42.
- 3. *Westbrook J.H., Fleischer R.L.* Intermetallic Compounds. New York: John Willey and Sons, 2002. Vol. 3.
- Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Под ред. Каблова Е.Н., Колобова Ю.Р. Белгород: Центр наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ. М.: Изд-во МИСиС, 2008.
- Yamaguchi M., Inui H., Ito K. High-temperature structural intermetallics // Acta Mater. 2000. Vol. 48. No. 1. P.307– 322.
- Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: Микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2002.
- Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // Материаловедение. 2007. No. 12. C. 20—27.
- Фаткулин О.Х., Офицеров А.А. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений // Литейное пр-во. 1993. No. 4. C. 13—14.
- 9. Sauthoff G. Multiphase intermetallic alloys for structural

applications // Intermetallics. 2000. Vol. 8. No. 9-11. P.1101-1109.

- Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Издво Томск. ун-та, 1989.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
- Овчаренко В.Е., Лапшин О.В., Боянгин Е.Н., Рамазанов И.С., Чудинов В.А. Высокотемпературный синтез интерметаллического соединения Ni₃Al под давлением // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2007. No. 4. C. 63—69.
- 13. *Berdovsky Y.N.* Intermetallics research progress. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2008.
- 14. Соколов И.П., Пономарев Н.Л. Введение в металлотермию. М.: Металлургия, 1990.
- 15. *Рипан Р., Четяну И*. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971.

References

- Antsiferov V.N., BezdudnyiyF.F., Belyanchikov L.N., Betsofen S.Ya., Bondarenko G.G. Novye materially [Newmaterials]. Ed. Karabasov Yu.S. Moscow: MISIS, 2002.
- Skachkov O.A., Dzneladze Zh.I. Novye poroshkovye materially dlya aviacionnokosmicheskoj tekhniki metallurgicheskogo oborudovaniya i ehnergeticheskogo mashinostroeniya [New powder materials for aerospace equipment, the metallurgical equipment and power mechanical engineering]. *Metallurg*. 2000. No. 3. P. 40–42.
- 3. *Westbrook J.H., Fleischer R.L.* Intermetallic Compounds. New York.: John Willey and Sons, 2002. Vol. 3.
- Kolobov Y.U., Kablov E.N, Kozlov E.V. et al. Struktura i svojstva intermetallidnyh materialov s nanofaznym uprochneniem [Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening]. Eds. Kablov E.N., Kolobov Y.U. Centr nanostrukturnyh materialov i nanotekhnologij BelGU. Moscow: MISIS, 2008.
- 5. *Yamaguchi M., Inui H., Ito K.* High-temperature structural intermetallics. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. No. 1. P. 307–322.
- Grinberg B.A., Ivanov M.A. Intermetallidy Ni₃Al i TiAl: Mikrostruktura, deformacionnoe povedenie [Intermetallics Ni₃Al and TiAl: Microstructure, deformation behavio]. Ekaterinburg: Institut fiziki metallov UrO RAN, 2002.
- 7. Povarova K.B. Fiziko-himicheskie principy sozdaniya termicheski stabilnyh splavov na osnove alyuminidov

perekhodnyh metallov [The physical and chemical principles of creation of thermally stable alloys on the basis of alyuminid of transitional metals]. *Materialovedenie*. 2007. No. 12. P. 20-27.

- Fatkulin O.H., Oficerov A.A. Modificirovanie zharoprochnyh nikelevyh splavov dispersnymi chasticami tugoplavkih soedinenij [Modifying of heat resisting nickel alloys disperse particles of refractory connections]. *Litejnoe proizvodstvo*. 1993. No. 4. P. 13–14.
- 9. *Sauthoff G.* Multiphase intermetallic alloys for structural applications. *Intermetallics*. 2000. Vol. 8. No. 9-11. P. 1101–1109.
- Itin V.I., Najborodenko Yu.S. Vysokotemperaturnyj sintez intermetallicheskih soedinenij [High-temperature synthesis of intermetallic connections]. Tomsk: Tomskii gosudarstvennyi universitet, 1989.
- 11. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshko-

vayatekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of the self-extending high-temperature synthesis of materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.

- Ovcharenko V.E., Lapshin O.V., Boyangin E.N., Ramazanov I.S., Chudinov V.A. Vysokotemperaturnyj sintez intermetallicheskogo soedineniya Ni₃Al pod davleniem [Hightemperature synthesis of intermetallic connection of Ni₃Al under pressure]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 63–69.
- 13. *Berdovsky Y.N.* Intermetallics research progress. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2008.
- Sokolov I.P., Ponomarev N.L. Vvedenie v metallotermiyu [Introduction to a metalthermie]. Moscow: Metallurgiya, 1990.
- 15. *Ripan R., Chetyanu I.* Neorganicheskaya himiya [Inorganic chemistry]. Moscow: Mir, 1971.

Рецензия на книгу Е.А. Козловского «Минерально-сырьевые ресурсы в экономике мира и России»

Министр геологии СССР (1975-1989 гг.), вице-президент РАЕН, член Высшего горного совета России, главный научный сотрудник ФГБОУ ВПО «Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе» (г. Москва), проф., докт. техн. наук Е.А. Козловский в 2014 г. завершил многолетнюю работу над монографией «Минерально-сырьевые ресурсы в экономике мира и России». Книга издана Всероссийским научно-исследовательским институтом геологических, геофизических и геохимических систем при поддержке «Газпромбанка», содержит 606 стр. и 18 иллюстраций.

С первых страниц этой книги ста-

новится понятно, что она представляет классическую монографию по насущным проблемам минерально-сырьевой политики мира и России. Она написана на доступном профессиональном языке, изложение материала системно, что облегчает его восприятие. Книга рекомендована УМО вузов РФ по образованию в соответствующей области знаний в качестве учебного пособия.

В своей монографии автор анализирует экономику на фоне проблем развития, выделяет современные тенденции в минерально-сырьевом комплексе мира, определяет его ведущую роль в экономике многих стран и России, останавливается на нынешней мировой проблеме — роли редких металлов в модернизации технологических процессов, рассматривает роль минерально-сырьевого потенциала в экономическом развитии Дальнего Востока.

Автор хорошо знаком с проблемой необходимых геолого-инженерных преобразований и в деталях характеризует необходимость их проведения. Он неоднократно указывает на то, что все государства в мире в минерально-сырьевом отношении в той или иной степени взаимозависимы. Это особенно резко проявляется в условиях глобализации, когда развивается неадекватность обмена минеральным сырьем между развитыми и развивающимися странами. Современные политические события в мире свидетельствуют о том, что этот процесс будет только усиливаться.

Структура монографии представлена 8 главами, которые содержат от 5 до 9 параграфов:

1. «Экономика на фоне проблемы развития»;

2. «Современные тенденции в минерально-сырьевом комплексе мира»;



3. «Минерально-сырьевой комплекс в экономике мира и России»;

4. «Редкие металлы и модернизация технологических процессов»;

5. «Минерально-сырьевой потенциал Дальнего Востока»;

6. «Геолого-инженерные преобразования при поисках и оценке полезных ископаемых»;

 «Опыт прошлого: минеральносырьевые ресурсы в созидании и войнах»;

8. «Национальная безопасность и минерально-сырьевые ресурсы».

Все основные выводы и рекомендации обоснованы и приводятся в соответствующих главах, в заключении представлен анализ состояния и дан

прогноз развития минерально-сырьевой базы по затронутым в книге проблемам в мире и России.

Настоящая монография является ценнейшим вкладом в изучение экономики и минерально-сырьевой базы государств. Она способствует формированию отраслевой горно-геологической стратегии в укреплении экономического потенциала страны.

Следует обратить внимание на редакционно-издательский недостаток в части оформления издания, который возникает при периодической работе с книгой как со справочником: отсутствует предметно-именной или какой-либо иной алфавитный указатель. Книга оформлена достаточно качественно, имеет прошитый твердый переплет и матовую ламинированную обложку.

Рекомендуем изучить и широко использовать этот труд в своей повседневной работе специалистам всех уровней, работающим в области освоения и развития минерально-сырьевой базы. Представленные в монографии ценные предложения и рекомендации позволят производственникам быстрее преодолеть существующий кризис и поднять экономику нашей страны на качественно новый уровень.

В.А. Рафиенко

канд. техн. наук, зав. лабораторией ФГБОУ ВПО «Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе», г. Москва

Выходные данные книги:

Козловский Е.А. Минерально-сырьевые ресурсы в экономике мира и России. – М.: ВНИИГеосистем, 2014. – 606 с.: 18 ил. ISBN 978-5-8481-0181-2

ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Статья, направляемая в редакцию, должна содержать оригинальные авторские научные результаты и соответствовать тематическим разделам журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка

Авторы статьи отвечают за отсутствие в ней плагиата, а также любой информации, которая может быть отнесена к государственной или коммерческой тайне, гарантируют достоверность и воспроизводимость результатов исследований по приведенным в публикации методикам.

Авторы принимают на себя обязательство не направлять одну и ту же или близкую по содержанию рукопись в редакции других журналов до получения окончательного заключения от редакции нашего журнала.

К статье прилагаются:

 лицензионный договор, подписанный всеми авторами и заверенный в организации, в которой проводилась работа, в отсканированном виде (форму договора см. на сайтах http://cvmet.misis.ru/jour/about/submissions и www.nmt.misis.ru);

2) данные об авторах на русском и английском языках, которые содержат ФИО полностью, сведения об ученой степени, ученом звании, должности; наименование структурного подразделения и организации, почтовый адрес организации, включая индекс; контактные телефоны, электронные адреса авторов, жирным шрифтом выделяется ответственный автор (указывается его мобильный телефон), с которым редакция будет контактировать.

3) аннотация (не менее 15 строк) и ключевые слова (не более 15 слов и сочетаний) на русском и английском языках.

4) экспертное заключение в отсканированном виде от аффилированной организации о возможности публикации.

Название каждого файла должно быть написано на латинице и состоять из фамилии первого автора и типа документа (в формате doc, docx), например: Ivanov_paper. doc; Ivanov_agreement.pdf; Ivanov_authors.doc; Ivanov_ abstract.doc; Ivanov_figures.doc (если рисунки отсутствуют в тексте статьи и прилагаются отдельно, то их следует заархивировать одним файлом).

Статья и сопроводительные документы направляются в редакцию через online-форму на сайте журнала http://cvmet.misis.ru/jour/about/submissions (в этом случае необходимо зарегистрироваться и следовать инструкции-подсказке). При возникновении проблем с загрузкой материалы можно отправить на электронный адрес редакции izv.vuz@misis.ru.

Правила оформления статьи

Максимальный объем рукописи при стандартном оформлении (14-й размер шрифта через 2 интервала), включая иллюстрации и таблицы в тексте, должен быть

- Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- Инженерия поверхности, функциональные покрытия Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение
- Автоматизация технологических процессов

не более 20 страниц. Используется редактор MS Word, RTF, рисунки выполняются в форматах CDR, TIF, JPEG.

«Шапка» статьи должна включать УДК, заглавие, полный список авторов с указанием ФИО, полные названия организаций с указанием города и страны.

Структурированный основной текст с размещенными внутри него рисунками и таблицами должен содержать следующие разделы (их названия могут варьироваться): Введение (с выделенной целью работы), Методика исследований, Результаты и их обсуждение, Выводы или Заключение.

Рекомендуются следующие **шрифты**: Times New Roman – для текста, Symbol – для греческих букв.

Используются физические единицы и обозначения, принятые в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), относительные атомные массы элементов – по шкале ¹²С, названия химических соединений – согласно терминологии ИЮПАК (IUPAC).

Формулы и схемы располагаются по месту в тексте статьи. Знаки *, ', ±, одиночные буквы греческого алфавита, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические формулы должны набираться **в текстовом режиме без использования редактора формул**. Выносные математические формулы (оформляемые отдельной строкой) должны набираться с использованием редактора формул (Equation), причем должны применяться общие установки шрифтов, размера символов и их размещения (их принудительное ручное изменение для отдельных символов или элементов формул не допускается!).

Таблицы должны нумероваться в порядке упоминания их в тексте и иметь тематические названия. При создании таблиц необходимо использовать возможности MS Word. Таблицы, набранные вручную с помощью пробелов или табуляций, не допускаются. Все графы в таблицах должны иметь заголовки. В «шапке» таблиц по возможности указываются буквенные обозначения параметров и единицы их измерения (t, °C; V, об.%; HV, МПа и т.п.).

Иллюстрации нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. В тексте должны быть ссылки на все рисунки. Каждый рисунок сопровождается подрисуночной подписью. На фотографиях (например, структур) обязательно должны быть указаны масштаб и увеличение прибора.

Графики и диаграммы желательно готовить в векторных графических редакторах. Штриховые иллюстрации должны иметь разрешение не ниже 600 dpi, толщина линий – не меньше 0,5 pt.
Список цитируемой литературы включает источники, содержащие материалы, которые были использованы при написании статьи, и оформляется по образцам, приведенным ниже (оба списка располагаются один под другим). Состав литературных источников должен отражать современное состояние научных исследований в мире в рассматриваемой проблемной области. Количество литературных ссылок должно быть не менее 15 с большей долей зарубежных источников. Приветствуется наличие DOI у публикаций. Нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте. Ссылки в тексте даются в квадратных скобках (например, [1] или [2-5]). Ссылки на авторефераты диссертаций, диссертации на соискание ученой степени допускаются при наличии их доступных электронных версий. Ссылки на учебники, учебные пособия, монографии должны иметь подчиненное значение и составлять не более 10-15 %, поскольку малодоступны широкой научной общественности. Ссылки на неопубликованные работы недопустимы. Самоцитирование не должно превышать **20** %.

В связи с вхождением журнала в базы данных цитирования научных публикаций помимо традиционного списка литературы (ГОСТ 7.0.5-2008) необходим дополнительный список **References** с переводом русскоязычных источников на латиницу и английский язык (название статьи или книги на английском языке дается в квадратных скобках). Применяется транслитерация по системе BSI (см. http:// ru.translit.net/?account=bsi). Так как БД цитирования не распознают некоторые знаки (№, //), то вместо № пишется на латинице No., вместо // ставится точка, а источник (название журнала или сборника) выделяется курсивом.

Типовые примеры оформления

Вид лит. источника	Список используемой литературы	References
Статья в журнале	1. Иванов А.И., Николаева О.П. Растворимость глинозема в низкотемпературных электролитах // Технология легких сплавов. 2014. No. 2. С. 34–40.	1. <i>Ivanov A.I., Nikolaeva O.P.</i> Rastvorimosť glinozema v nizkotemperaturnykh elektrolitakh [Alumina solubility in low-temperature electrolytes]. <i>Tekhnologiya legkikh splavov.</i> 2014. No. 2. P. 34–40.
	2. <i>Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J.</i> To the crystallization theory and casting and ingot structure formation // Mater. Sci. Eng. A. 2012. Vol. 329–331. No. 5. P. 32–37.	2. <i>Kuang J.P., Harding R.A., Campbell J.</i> To the crystallization theory and casting and ingot structure formation. <i>Mater. Sci. Eng. A.</i> 2012. Vol. 329–331. No. 5. P. 32–37.
Книга, учебник, сборник	3. <i>Головин Ю.И.</i> Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007.	3. Golovin Yu.I. Vvedenie v nanotekhniku [Introduction to nanotechnics]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
	4 . <i>Humphreys F., Hatherly M.</i> Recrystallization and related annealing phenom. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2004.	4. <i>Humphreys F., Hatherly M.</i> Recrystallization and related annealing phenom. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2004.
	5. Белокосков В.И., Смирнова И.П., Лебедев В.Н. Экстракционное извлечение РЗЭ из редкоземельного апатитового концентрата // Технология и изучение соединений редких элементов. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2003. С. 143–152.	5. Belokoskov V.I., Smirnova I.P., Lebedev V.N. Ekstraktsionnoe izvlechenie RZE iz redkozemel'nogo apatitovogo kontsentrata. In: <i>Tekhnologiya i izuchenie soedinenii redkikh elementov</i> [Solvent extraction rare earth elements from apatite concentrate. In: <i>The technology and studying of rare elements</i> : Collection of articles]. Apatity: Kola Scientific Center RAS, 2003. P. 143–152.
Патент	6. Лайнер Ю.А., Сурова Л.М., Гашков Г.И., Вольф- сон Г.И. Способ получения активного гидроксида алюминия: Пат. 2175951 (РФ). 2000.	6. Lainer Yu.A., Surova L.M., Gashkov G.I., Vol'fson G.I. Sposob polucheniya ak- tivnogo gidroksida alyuminiya [A method of producing an active aluminum hyd- roxide]: Pat. 2175951 (RF). 2000.
	7. <i>Lonadier F.D.</i> Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres: Pat. 3438749 (USA). 1989.	7. <i>Lonadier F.D.</i> Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres: Pat. 3438749 (USA). 1989.
Материалы конференци	8. Алгебраистова Н.К., Макшанин А.В. Многократное использование пенополиуретана в процессе агломерационной флокуляции // VIII конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. матер. М.: МИСиС, 2011. Т. 1. С. 38–43.	8. Algebraistova N.K., Makshanin A.V. Mnogokratnoe ispol'zovanie penopoliure- tana v protsesse aglomeratsionnoi flokulyatsii. In: VIII Congress obogatitelei stran SNG: Sbornik materialov [Repeated use of polyurethane foam in the process of sin- tering flocculation. In: Proc. Mater. of VIII Congress enrichers CIS: Collection of materials]. Moscow: MISIS, 2011. Vol. 1. P. 38–43.
	9. Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирош- ниченко М.Н. Натриетермическое восстановление термообработанного в атмосфере воздуха гептафторотанталата калия // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 139–142.	9. Kolosov V.N., Orlov V.M., Prokhorova T.Yu., Miroshnichenko M.N. Natrietermi cheskoe vosstanovlenie termoobrabotannogo v atmosfere vozdukha geptaftorotan talata kaliya. In: Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya Primenenie ekstraktsii i sorbisii: Mater. 2 Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastien [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat treated in air at mosphere. In: New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption: Mater. 2nd Russian Conf. with Intern. participation (St. Peterburg 3–6 June 2013)]. Apatity: Kola Scientific Centre RAS, 2013. Pt. 2. P. 139–142.
Интернет-ресурс	10. Разработка рудных месторождений. URL: http:// www.starkmanrealtors.com/index.html (дата обращения 01.10.2012).	10. Razrabotka rudnykh mestorozhdenii [The development of ore deposits]. URL: http://www.starkmanrealtors.com/index.html (accessed: 01.10.2012).
	11. <i>Harrower M.</i> Consumer markets and minor metals. URL: http://www.indium.com/metals/gallium/ (дата обращения: 15.09.2013).	11. <i>Harrower M.</i> Consumer markets and minor metals. URL: http://www.indium. com/metals/gallium/ (accessed: 15.09.2013).
Автореферат диссертации	12. Аптикашева А.Г. Формирование пористой структуры гидроксидов алюминия в условиях сульфатно-алюминатного способа осаждения: Автореф. дис канд. техн. наук. Казань: КГУ, 2006.	12. Aptikasheva A.G. Formirovanie poristoi struktury gidroksidov alyuminiya v usloviyakh sul'fatno-alyuminatnogo sposoba osazhdeniya [The formation of the porous structure of aluminum hydroxides in the aluminate sulphate precipitation method]: Abstract of the dissertation of PhD. Kazan': KGU, 2006.



Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Порошковая

металлургия

Основан в 2007 г.

Публикует научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Журнал ориентирован на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие ученые России в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий.

Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в систему РИНЦ и перечень ВАК и переводится американским издательством "Аллертон Пресс"

Журнал выходит с 2008 г. 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Оформить подписку можно как непосредственно через редакцию, так и в любом почтовом отделении по каталогу ОАО "Роспечать" (индекс 80752) или Объединенному каталогу АПР, т. 1 (индекс 44337).

Адрес редакции:

119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, д. 4, МИСиС, редакция журнала "ПМ и ФП". Тел./факс: (495) 638-45-35. E-mail: izv.vuz@misis.ru; http://www.pm.misis.ru

Приглашаем Вас к сотрудничеству по вопросам опубликования статей и размещения рекламы. С благодарностью примем Ваши пожелания и предложения



Научно-технический журнал Основан в 1958 г.

В редакционную коллегию входят известные ученые из разных вузов и академических институтов. Регулярное ознакомление с публикуемыми материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ,

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Порошковая металлургия цветных металлов и сплавов

Журнал включен в перечень ВАК и переводится американским издательством «Аллертон Пресс»

На обложке журнала мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Адрес редакции: 119049, ГСП-1, г. Москва, В-49 Ленинский пр-т, д. 4, МИСИС, редакция журнала "Известия вузов. Цветная металлургия" Тел./факс: (495) 638-45-35 E-mail: izv.vuz@misis.ru http://www.nmt.misis.ru; www.kalvis.ru



обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Металловедение и термическая обработка
- Структурная макрокинетика. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- Инженерия поверхности, функциональные покрытия. Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение
- Автоматизация технологических процессов

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца, распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом. Оформить подписку можно в местных отделениях связи по каталогу АО «Роспечать» (индекс 70382) или объединенному каталогу АПР, т.1 (индекс 38610), а также непосредственно в редакции