

**Подписные индексы:**

**70382** — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

**38610** — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**

**ЦВЕТНАЯ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ**

**5**

**2016**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 5

**Universities' Proceedings**  
**Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

No. 5. 2016

# Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

## 5 • 2016

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

## Universities' Proceedings. 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: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, 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@isis.ru](mailto:izv.vuz@isis.ru)

**Интернет:** <http://cvmet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Соснина О.В.

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,5

Сдано в набор 15.09.2016 г. Подписано в печать 14.10.2016 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2016 г.

### Учредители

**ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

### ООО «Калвис» (издатель)

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

**Почтовый адрес:** 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

### Главный редактор

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

### Заместитель главного редактора

**Игнаткина В.А.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

### Редакционная коллегия

**Алкацев М.И.** – докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

**Арутюнов В.А.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Вольдман Г.М.** – докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Галкин С.П.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Горячев Б.Е.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Гречников Ф.В.** – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СНИУ, Самара

**Деев В.Б.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Денисов В.М.** – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Дробот Д.В.** – докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Зайков Ю.П.** – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Золоторевский В.С.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Ильин А.А.** – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

**Лебедев В.А.** – докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Мальцев В.В.** – канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт», Москва

**Мамяченков С.В.** – докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Медведев А.С.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Набойченко С.С.** – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Немчинова Н.В.** – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск

**Никитин К.В.** – докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

**Поляков П.В.** – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Рычков В.Н.** – докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Сборщиков Г.С.** – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Сизяков В.М.** – докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

**Федоров А.Н.** – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Чекмарев А.М.** – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

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

**Louzguine D.V.** – Prof., Dr., Tohoku University, Japan

**McCloskey J.W.** – Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Oye H.A.** – Prof., Dr., Norway University of Sci. and Technol., Trondheim, Norway

**Sadoway D.** – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technol., Boston, USA

**Verhaege M.** – Prof., Dr., University of Gent, Belgium

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

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

Izvestiya vuzov

# TSVETNAYA METALLURGIYA

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

5 • 2016

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

6 numbers per year

## Universities' Proceedings. 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) to Web of Science platform, 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](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Internet address:** <http://cvmet.misis.ru>

**Staff editor** Sosnina O.V.

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,5  
Signed print 14.10.2016

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



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2016

### Founders

#### National University of Science and Technology «MISIS»

**Address:** MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Internet address:** <http://www.misis.ru>

#### LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

**Internet address:** <http://www.kalvis.ru>

### Editor-in-Chief

**Levashov E.A.** – Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, 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., Moscow Technological University (MITHT), 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.** – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Grechnikov F.V.** – Corresponding Member of the RAS, Prof., Dr. Sci., Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**Ilyin A.A.** – Academician of the RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

**Lebedev V.A.** – Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, 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., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**Nikitin K.V.** – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

**Oye H.A.** – Prof., Dr., Norway University 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 Institute of Technol., Boston, USA

**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., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

**Verhaege M.** – Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Vol'dman G.M.** – Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

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

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

**Zolotarevskii V.S.** – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### Обогащение руд цветных металлов

- 4 Манылова К.О., Чеканова Л.Г., Павлов П.Т.,  
Байгачева Е.В.  
Ионная флотация цветных металлов  
с сульфониальными производными аминотиофенов

### Металлургия цветных металлов

- 10 Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А.,  
Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю.,  
Архипов П.А., Зайков Ю.П.  
Электропроводность, плотность и температура  
ликвидуса эквимольной смеси  $KCl-PbCl_2$  с добавками  
оксида свинца

### Металлургия редких и благородных металлов

- 17 Чернышова О.В., Дробот Д.В.  
Одностадийное получение никелевого концентрата  
при переработке ренийсодержащего жаропрочного  
сплава
- 24 Гасанов А.А., Наумов А.В.  
Мировой и российский рынок мышьяка
- 35 Сусоева А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.,  
Михайленко М.А.  
Сорбционное извлечение родия (III)  
из многокомпонентных хлоридных растворов  
в присутствии хлорида олова (II)

### Литейное производство

- 42 Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В.  
Определение величины коэффициента теплопередачи  
между отливкой из сплава АК7ч (А356) и формой  
из холоднотвердеющей смеси

### Обработка металлов давлением

- 52 Востров В.Н., Кононов П.В., Модестов В.С.,  
Логинов И.Н.  
Конечно-элементное моделирование процесса  
раскатки фланца на заготовке из латуни Л63

### Металловедение и термическая обработка

- 61 Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В.,  
Базлова Т.А.  
Влияние скандия на фазовый состав и упрочнение  
литейных алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Si
- 69 Горнакова А.С., Прокофьев С.И., Страумал Б.Б.,  
Колесникова К.И.  
Рост зернограничной прослойки ( $\alpha Ti$ ) в сплавах Ti–Co
- 78 Кузина А.А.  
Получение нанопорошковых псевдолигатур  
 $Cu-(SiC + Si_3N_4)$  для модифицирования и армирования  
алюминиевых сплавов

## CONTENTS

### Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Manylova K.O., Chekanova L.G., Pavlov P.T.,  
Baigacheva E.V.  
Ion flotation of non-ferrous metals with sulfonyl  
aminothiophene derivatives

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 10 Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A.,  
Apsarov A.P., Redkin A.A., Chuikin A.Yu.,  
Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P.  
Electrical conductivity, density and liquidus temperature  
of  $KCl-PbCl_2$  equimolar melt with addition  
of lead oxide

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 17 Chernyshova O.V., Drobot D.V.  
Single-stage synthesis of nickel concentrate  
in processing of rhenium-containing heat-resistant  
alloy
- 24 Gasanov A.A., Naumov A.V.  
World and Russian arsenic markets
- 35 Susoyeva A.A., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V.,  
Mikhaylenko M.A.  
Sorptive recovery of rhodium (III)  
from multicomponent chloride solutions in presence  
of tin (II) chloride

### Casting Production

- 42 Bazhenov V.E., Koltigin A.V., Tselovalnik Yu.V.  
Determination of heat transfer coefficient  
between AK7ch (A356) aluminum alloy casting  
and no-bake mold

### Pressure Treatment of Metals

- 52 Vostrov V.N., Kononov P.V., Modestov V.S.,  
Loginov I.N.  
Finite element simulation of flange rolling on the L63 brass  
workpiece

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 61 Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V.,  
Bazlova T.A.  
Effect of scandium on phase composition and hardening  
of Al–Ca–Si system casting aluminum alloys
- 69 Gornakova A.S., Prokofjev S.I., Straumal B.B.,  
Kolesnikova K.I.  
Growth of ( $\alpha Ti$ ) grain boundary layers in Ti–Co alloys
- 78 Kuzina A.A.  
The obtaining nanopowder pseudo-ligatures  
 $Cu-(SiC+Si_3N_4)$  for modification and reinforcement  
of aluminum alloys

## ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С СУЛЬФОНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОТИОФЕНОВ

© 2016 г. **К.О. Манылова, Л.Г. Чеканова, П.Т. Павлов, Е.В. Байгачева**

Институт технической химии (ИТХ) УрО РАН, г. Пермь

Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ)

*Статья поступила в редакцию 20.05.15 г., доработана 25.12.15 г., подписана в печать 29.12.15 г.*

В качестве потенциальных собирателей для ионной флотации цветных металлов исследованы сульфонильные производные аминотиофенов. Найден оптимальные условия флотации Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II): область значений pH, длительность процесса, количество реагента. Показана эффективность соединений как собирателей цветных металлов из модельных растворов методом ионной флотации.

**Ключевые слова:** сульфонильные производные аминотиофенов, цветные металлы, ионная флотация.

**Манылова К.О.** — аспирант лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3). E-mail: KseniManilova@mail.ru.

**Чеканова Л.Г.** — канд. хим. наук, зав. этой лабораторией. E-mail: larchek.07@mail.ru.

**Павлов П.Т.** — канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ПГНИУ (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15). E-mail: pavlovpt@mail.ru.

**Байгачева Е.В.** — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории ИТХ УрО РАН. E-mail: baylena59@mail.ru.

**Для цитирования:** Манылова К.О., Чеканова Л.Г., Павлов П.Т., Байгачева Е.В. Ионная флотация цветных металлов с сульфонильными производными аминотиофенов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 4–9.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-4-9.

*Manylova K.O., Chekanova L.G., Pavlov P.T., Baigacheva E.V.*

### **Ion flotation of non-ferrous metals with sulfonyl aminothiophene derivatives**

The paper studies sulfonyl aminothiophene derivatives as potential collecting agents in ion flotation of non-ferrous metals. The study determines optimal flotation conditions of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II): range of pH values, process time, and amount of reagent. It demonstrates effectiveness of compounds as collecting agents for non-ferrous metals in standardized test solutions by the method of ion flotation.

**Keywords:** sulphonyl aminothiophene derivatives, non-ferrous metals, ion flotation.

**Manylova K.O.** — postgraduate student of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences (614013, Russia, Perm, Korolev str., 3). E-mail: KseniManilova@mail.ru.

**Chekanova L.G.** — Cand. Sci. (Chem.), head of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences. E-mail: larchek.07@mail.ru.

**Pavlov P.T.** — Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of the organic chemistry, Perm State National Research University (614990, Russia, Perm, Bukireva str., 15). E-mail: pavlovpt@mail.ru.

**Baigacheva E.V.** — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences. E-mail: baylena59@mail.ru.

**Citation:** Manylova K.O., Chekanova L.G., Pavlov P.T., Baigacheva E.V. Ionnaya flotatsiya tsvetnykh metallov s sul'fonil'nymi proizvodnymi aminotiofenov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 4–9.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-4-9.

Ионная флотация (ИФ) является одним из перспективных методов концентрирования цветных металлов (ЦМ) из различных технологических растворов [1–3]. Повышение результативности ИФ в значительной степени связано с разработкой

новых эффективных реагентов. С этой точки зрения представляют интерес производные тиофена.

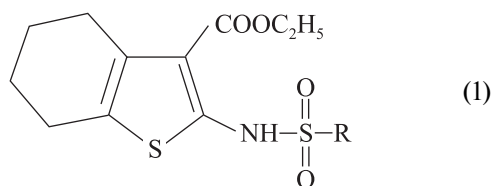
Ранее [4] нами были изучены физико-химические и комплексообразующие свойства соединений ряда этил 2-арил(метил)-сульфонилами-

но-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ, HL), отличающихся простой структурой и несложным методом получения [5, 6]. Способность образовывать прочные внутрикомплексные соединения с ионами ЦМ [7, 8], поверхностно-активные свойства, удовлетворительная растворимость в водных растворах щелочей и химическая устойчивость [9] позволили рекомендовать данные реагенты в качестве собирателей для процессов ИФ [10, 11].

Целью работы являлось изучение закономерностей ионной флотации Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) с этил 2-арил(метил)-сульфоамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатами в качестве собирателей.

## Экспериментальная часть

СТГ общей формулы



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (СТГ-1); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>) (СТГ-2); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (СТГ-3), получали при взаимодействии исходного эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]-3-тиофенкарбоновой кислоты с соответствующим сульфохлоридом при комнатной температуре в среде пиридина [12].

Индивидуальность и чистота реагентов подтверждены данными ИК- и ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии, тонкослойной хроматографией и элементным анализом.

ИК-спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре IFS-66/S («Bruker», Германия), спектры ЯМР<sup>1</sup>H — на спектрометре «MERCURY plus 300» («Varian», США) в ДМСО-d<sub>6</sub>. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS-932 («LECO Corporation», США). УФ-спектры и оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия). Значения pH и ЭДС растворов измеряли на иономере И-160М (АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным и хлорид-серебряным электродами; кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре «Анион 4100» (Россия). Содержание ионов металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией («Thermo Scientific», США).

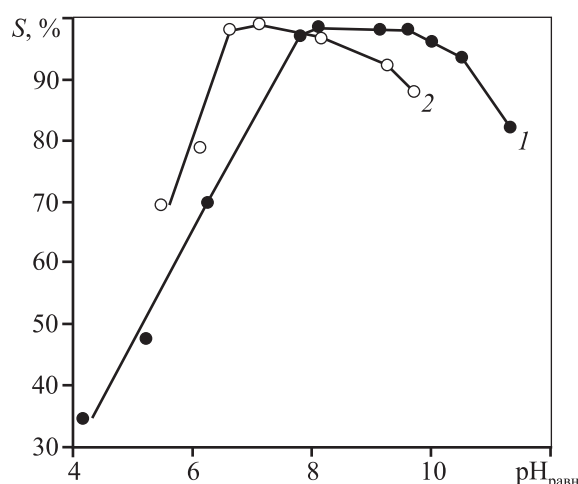
Были использованы стандартные растворы сульфатов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II) с содержанием ионов металлов 5—70 мг/л, в качестве собирателя применяли 10<sup>-2</sup> моль/л растворы реагентов в этиловом спирте. Эффективность флотации оценивали по степени извлечения ионов металлов из раствора (*S*, %) и времени протекания процесса. Опыты по изучению ионной флотации и флотационная установка описаны в работах [13, 14].

## Обсуждение результатов

Известно [9], что СТГ образуют с цветными металлами малорастворимые внутрикомплексные соединения [ML<sub>2</sub>], в составе которых ионы ЦМ(II) могут быть удалены из раствора флотацией. По совокупности свойств (растворимость, химическая устойчивость, прочность комплексных соединений) в качестве модельного реагента для исследования ИФ был выбран этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилат (СТГ-2).

Ранее [4] было установлено, что соединения являются слабыми кислотами: комплексообразование реагентов с ионами ЦМ наблюдается при значениях pH среды, близких к их pK<sub>a</sub> (6,4—7,8). Поэтому исследование ионной флотации проводилось в нейтральной и слабощелочной областях pH.

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость степени извлечения меди (II) с СТГ-2



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения меди (II) с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2) методом осаждения (1) и ионной флотацией (2) от pH<sub>равн</sub> среды

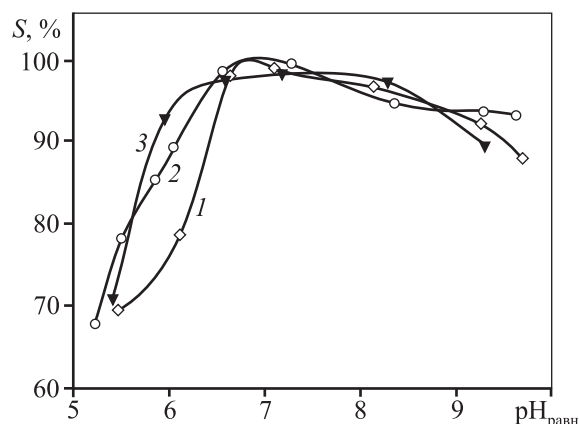
$C_{M(II)} = C_{СТГ-2} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[M(II)] : [СТГ-2] = 1 : 1$ ; pH регулировали введением раствора NH<sub>4</sub>OH;  $\tau = 10$  мин

методом осаждения и ионной флотацией от  $\text{pH}_{\text{равн}}$ . Интервал значений  $\text{pH}$  извлечения в случае ИФ значительно сужается и сдвигается в более кислую область. Для других ионов ЦМ(II) получены аналогичные закономерности.

На примере ионов  $\text{Cu(II)}$  изучено влияние заместителя при сульфонильной группе в ряду реагентов на эффективность флотации (рис. 2). Видно, что область  $\text{pH}$  количественного извлечения меди наибольшая для СТГ-3. Минимальная остаточная концентрация ( $C$ , мг/л) ионов  $\text{Cu(II)}$  в ряду СТГ увеличивается в последовательности:  $C_{\text{СТГ-2}} \leq C_{\text{СТГ-1}} < C_{\text{СТГ-3}}$  и антибатна по отношению к растворимости их комплексных соединений [9]. Существенное влияние на остаточные концентрации ионов  $\text{M(II)}$  в процессе флотации оказывают размеры частиц сублата. В случае СТГ-1 и СТГ-2 сублаты хлопьевидные, хорошо флотируемые; СТГ-3 — мелкодисперсные, что затрудняет их закрепление на поверхности воздушного пузырька. Установлено, что для извлечения всех исследуемых ионов  $\text{M(II)}$  достаточно 5 мин.

В табл. 1 представлены данные по влиянию количества реагента на степень извлечения  $\text{M(II)}$ . Видно, что уже при соотношении  $[\text{M(II)}] : [\text{СТГ-2}] = 1 : 0,25$  происходит их количественное извлечение. При дальнейшем росте концентрации реагента величина  $S$  снижается — видимо, вследствие конкуренции между частицами сублата и собирателя при адсорбции их на поверхности раздела фаз раствор—воздух [15].

В ИК-спектрах сублатов наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов СТГ с ЦМ(II) [4]:  $1560\text{—}1690\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\text{C=O}$ -связи сложноэфирной группы лиганда;  $1145\text{—}1165$  и  $1316\text{—}1325\text{ см}^{-1}$  — соответственно сим-



**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения меди (II) в ряду СТГ от  $\text{pH}_{\text{равн}}$  среды

1 – СТГ-1, 2 – СТГ-2, 3 – СТГ-3

$C_{\text{M(II)}} = C_{\text{СТГ}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{M(II)}] : [\text{СТГ}] = 1 : 1$ ;

$\text{pH}$  регулировали введением раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\tau = 10$  мин

метричные и асимметричные валентные колебания  $\text{SO}_2$ -группы; а также широкий контур полосы в области  $3430\text{—}3520\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям  $\text{OH}$ -групп.

На основании данных ИК-спектроскопии можно предположить, что сублат представляет собой смесь гидрокомплексов металлов и их комплексов с реагентом, которые образуются в растворах при указанных  $\text{pH}$ .

Элементный анализ также показал, что извлекаемые в пену продукты не являются индивидуальными веществами (табл. 2). Завышенные результаты элементного анализа по металлу и заниженные — по всем элементам, образующим лиганды, подтверждают предположение о составе сублата.

Представляло интерес изучить флотацию ЦМ из растворов, содержащих низкие концентрации

Таблица 1

**Ионная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде**

**с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)**

| [M(II)] : [СТГ-2] | S, %   |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                   | Cu(II) | Co(II) | Ni(II) | Zn(II) | Cd(II) |
| 1 : 0,25          | 98,2   | 98,4   | 98,6   | 99,3   | 99,3   |
| 1 : 0,50          | 97,5   | 98,1   | 98,9   | 96,9   | 99,1   |
| 1 : 0,75          | 95,8   | 95,7   | 96,6   | 96,9   | 99,2   |
| 1 : 1             | 96,6   | 95,9   | 92,4   | 96,9   | 98,1   |
| 1 : 1,5           | 92,5   | 90,7   | 90,7   | 95,4   | 93,8   |
| 1 : 2             | 89,2   | 76,1   | 82,9   | 91,4   | 89,6   |

Примечание.  $C_{\text{исх}}$ , мг/л: Cu(II) — 28,67, Co(II) — 29,31, Ni(II) — 27,54, Zn(II) — 38,96, Cd(II) — 48,09.

Таблица 2

**Элементный анализ сублатов, полученных в процессе ионной флотации ЦМ(II) с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)**

| [ML <sub>2</sub> ]  | Молекулярная масса | Доля элементов, мас. % |      |      |       |       |         |      |      |       |       |
|---------------------|--------------------|------------------------|------|------|-------|-------|---------|------|------|-------|-------|
|                     |                    | Вычислено              |      |      |       |       | Найдено |      |      |       |       |
|                     |                    | C                      | H    | N    | S     | M(II) | C       | H    | N    | S     | M(II) |
| [CuL <sub>2</sub> ] | 820,50             | 52,65                  | 4,87 | 3,41 | 15,59 | 7,74  | 44,22   | 4,55 | 2,93 | 13,64 | 13,46 |
| [CoL <sub>2</sub> ] | 814,93             | 53,01                  | 4,91 | 3,44 | 15,71 | 7,23  | 47,09   | 4,94 | 3,08 | 14,26 | 9,25  |
| [NiL <sub>2</sub> ] | 814,70             | 53,03                  | 4,91 | 3,44 | 15,70 | 7,21  | 45,84   | 4,78 | 3,02 | 11,53 | 9,69  |
| [ZnL <sub>2</sub> ] | 822,37             | 52,58                  | 4,90 | 3,41 | 15,60 | 7,95  | 36,11   | 3,94 | 2,39 | 11,54 | 20,34 |
| [CdL <sub>2</sub> ] | 869,41             | 49,73                  | 4,64 | 3,22 | 14,75 | 12,93 | 34,95   | 3,42 | 2,25 | 10,21 | 22,60 |

Таблица 3

**Ионная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)**

| [M(II)] : [СТГ-2] | S, %   |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                   | Cu(II) | Co(II) | Ni(II) | Zn(II) | Cd(II) |
| 1 : 0,25          | 99,9   | 99,0   | 97,4   | 99,7   | 96,1   |
| 1 : 0,50          | 99,9   | 99,9   | 96,5   | 99,9   | 99,2   |
| 1 : 0,75          | 99,6   | 99,7   | 96,5   | 99,9   | 98,7   |
| 1 : 1             | 96,6   | 99,9   | 96,5   | 99,9   | 96,4   |
| 1 : 1,5           | 86,2   | 99,9   | 96,5   | 99,9   | 97,3   |
| 1 : 2             | 90,3   | 99,9   | 94,2   | 97,3   | 96,6   |

Примечание. C<sub>исх</sub>, мг/л: Cu(II) – 4,85, Co(II) – 5,14, Ni(II) – 5,05, Zn(II) – 6,84, Cd(II) – 8,44.

Таблица 4

**Коллективная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)**

| рН <sub>равн</sub>                                                                                              | [M(II)] : [СТГ-2] | S, %   |        |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                                                                                                 |                   | Cu(II) | Co(II) | Ni(II) | Zn(II) | Cd(II) |
| Коллективная флотация с реагентом                                                                               |                   |        |        |        |        |        |
| 9,0                                                                                                             | 1 : 0,5           | 98,6   | 98,7   | 99,9   | 98,9   | 98,5   |
|                                                                                                                 | 1 : 0,75          | 99,6   | 98,8   | 99,9   | 98,9   | 99,9   |
|                                                                                                                 | 1 : 1             | 98,5   | 99,9   | 99,9   | 99,7   | 99,3   |
|                                                                                                                 | 1 : 2             | 93,9   | 96,1   | 88,1   | 94,9   | 73,1   |
| Коллективная флотация гидроксидов                                                                               |                   |        |        |        |        |        |
| 9,9                                                                                                             |                   | 66,7   | 47,4   | 45,2   | 74,4   | 94,3   |
| Примечание. C <sub>исх</sub> , мг/л: Cu(II) – 4,85, Co(II) – 5,14, Ni(II) – 5,05, Zn(II) – 6,84, Cd(II) – 8,44. |                   |        |        |        |        |        |

M(II). В табл. 3, 4 представлены результаты соответственно индивидуальной и коллективной флотации ЦМ(II) с концентрациями порядка 4–8 мг/л ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) из аммиачных растворов. Остаточная концентрация ионов металлов составила, мг/л: Cu(II) – 0,023, Co(II) – 0,05, Ni(II) –

0,05, Cd(II) – 0,013 и Zn(II) – 0,01. При проведении коллективной флотации наблюдали так же полное извлечение суммы ионов металлов, как и при извлечении индивидуальных ионов. В табл. 4 для сравнения приведены результаты флотации металлов в виде их гидроксидов. Видно, что сте-

пень извлечения в этом случае ниже, чем при флотации с СТГ.

## Заключение

В процессе исследования установлена принципиальная возможность применения сульфонильных производных аминотиофенов (СТГ) в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Степень извлечения металлов при оптимальных условиях флотации (pH = 6÷8 для Cu(II), 7÷9 — для Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II); соотношение [M(II)] : [СТГ] = 1 : 1;  $\tau$  = 5 мин) составляет > 99 %. Остаточные концентрации Cu(II), Co(II), Zn(II) соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00606-а).

## Литература

1. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд / Под общ. ред. О.С. Богданова. 2-е изд. М.: Недра, 1990.
2. Холикулов Д.Б., Рахмонов Н.М., Кодиров С.И. Возможности применения ионной флотации для извлечения металлов из различных растворов // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Матер. междунар. науч.-техн. конф. (г. Екатеринбург, 15—18 апр. 2007 г.). Екатеринбург: Форт-Диалог-Исеть, 2007. С. 187—193.
3. Сазонова В.Ф. Физико-химические основы процесса флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Одесса: ОГУ им. Мечникова, 1995.
4. Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., El'chishcheva Yu.B., Kandakova A.S. Physicochemical properties and complex formation of ethyl 2-aryl(methyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzothio-3-carboxylates // Russ. J. General Chem. 2014. Vol. 84. No. 6. P. 1202—1206. DOI: 10.1134/S1070363214060243.
5. Gewald K. Methods for the synthesis of 2-aminothiophenes and their reactions (review) // Chem. Heterocycl. Compd. 1976. Vol. 12. No. 10. P. 1077—1090. DOI: 10.1007/BF00945583.
6. Puterová Z., Kratošáková A., Véghe D. Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes // Reviews and Accounts ARKIVOC. 2010. Spec. iss. P. 209—246.

7. Fouda M.F.R., Abd-Elzaher M.M., Shakdofa M.M.E., El Saie F.A., Ayad M.I., El Tabl A.S. Synthesis and characterization of transition metal complexes of N-[(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)methylene]thiophene-2-carbohydrazide // Transition Met. Chem. 2008. Vol. 33. P. 219—228. DOI: 10.1007/s11243-007-9024-0.
8. Jain R.K., Mishra A.P., Gupta P. Thermal analyses and spectral characterization of some synthesized metall (II). Shiff base complexes // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. No. 110. P. 529—534. DOI: 10.1007/s10973-012-2401-8.
9. Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., Baigacheva E.V., Tiunova T.G. Complexation of ethyl 2-aryl(alkyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylates with nonferrous metal ions // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. No. 4. P. 531—535. DOI: 10.1134/S003602361504004X.
10. Радущев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (обзор) // Цвет. металлы. 2005. No. 7. С. 34—39.
11. Гольман А.Я. Ионная флотация. М.: Недра, 1982.
12. Shvedov V.I., Kharizomenova I.A., Medvedeva N.V., Gri-nev A.N. Functional derivatives of thiophene // Chem. Heterocycl. Compd. 1975. Vol. 11. No. 7. P. 805—806. DOI: 10.1007/BF00497299.
13. Чеканова Л.Г., Байгачева Е.В., Радущев А.В., Батыева Т.Д. N',N'-диалкилгидразиды как потенциальные реагенты для ионной флотации меди (II) // Хим. технология. 2008. No. 9. С. 476—480.
14. El'chishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Radushev A.V., Karmanov V.I. Complex formation of nonsymmetric 1,2-diacylhydrazines with nonferrous metal ions // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. No. 9. P. 1490—1493. DOI: 10.1134/S0036023610090263.
15. Скрылев Л.Д., Лопатенко Л.М., Синькова Л.А. Калиевые соли жирных кислот как флотационные собиратели ионов свинца // Химия и технол. воды. 1985. Т. 7. No. 3. С. 14—18.
16. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03.

## References

1. Bogdanov O.S., Maksimov I.I., Podnek A.K., Yanis N.A. Teoriya i tekhnologiya flotatsii rud [Theory and technology of ore flotation]. Ed. O.S. Bogdanov. Moscow: Nedra, 1990.
2. Kholikulov D.B., Rakhmonov N.M., Kodirov S.I. Vozmozhnosti primeneniya ionnoi flotatsii dlya izvlecheniya

- metallov iz razlichnykh rastvorov [Applications ion flotation for recovery of metals from various solutions]. In: *Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogenogo syr'ya: Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Scientific bases and practice of processing ore and technogenic raw materials]: Mater. Intern. sci.-techn. conf. (Yekaterinburg, April 15—18, 2007). Ekaterinburg: Fort Dialog-Iset, 2007. P. 187—193.
3. *Sazonova V.F.* Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa flotatsionnogo vydeleniya i razdeleniya ionov tyazhelykh metallov [Physico-chemical basis of the flotation separation and separation of heavy metal ions]: Abstract ... Thesis of Dr. Chem. Sci. Odessa: OGU n.a. Mechnikov, 1995.
  4. *Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., El'chishcheva Yu.B., Kandakova A.S.* Physicochemical properties and complex formation of ethyl 2-aryl(methyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene-3-carboxylates. *Russ. J. General Chem.* 2014. Vol. 84. No. 6. P. 1202—1206. DOI: 10.1134/S1070363214060243.
  5. *Gewald K.* Methods for the synthesis of 2-aminothiophenes and their reactions (review). *Chem. Heterocycl. Compd.* 1976. Vol. 12. No. 10. P. 1077—1090. DOI: 10.1007/BF00945583.
  6. *Puterová Z., Krutošiková A., Véghe D.* Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes. *Reviews and Accounts ARKIVOC.* 2010. Spec. iss. P. 209—246.
  7. *Fouda M.F.R., Abd-Elzaher M.M., Shakhdoza M.M.E., El Saie F.A., Ayad M.I., El Tabl A.S.* Synthesis and characterization of transition metal complexes of N-[(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)methylene]thiophene-2-carbohydrazide. *Transition Met. Chem.* 2008. Vol. 33. P. 219—228. DOI: 10.1007/s11243-007-9024-0.
  8. *Jain R.K., Mishra A.P., Gupta P.* Thermal analyses and spectral characterization of some synthesized metall (II) Schiff base complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. No. 110. P. 529—534. DOI: 10.1007/s10973-012-2401-8.
  9. *Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., Baigacheva E.V., Tiunova T.G.* Complexation of ethyl 2-aryl(alkyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylates with nonferrous metal ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. No. 4. P. 531—535. DOI: 10.1134/S003602361504004X.
  10. *Radushev A.V., Chekanova L.G., Chernova G.V.* Reagenty dlya ionnoi flotatsii tsvetnykh metallov (obzor) [Reagents for ion flotation of non-ferrous metals (review)]. *Tsvetnye metall.* 2005. No. 7. P. 34—39.
  11. *Gol'man A.Ya.* Ionnyaya flotatsiya [Ion flotation]. Moscow: Nedra, 1982.
  12. *Shvedov V.I., Kharizomenova I.A., Medvedeva N.V., Grinev A.N.* Functional derivatives of thiophene. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1975. Vol. 11. No. 7. P. 805—806. DOI: 10.1007/BF00497299.
  13. *Chekanova L.G., Baigacheva E.V., Radushev A.V., Batueva T.D.* N',N'-dialkilgidrazidy kak potentsial'nye reagenty dlya ionnoi flotatsii medi (II) [N', N'- dialkylhydrazides as potential reagents for the ion flotation of copper (II)]. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2008. No. 9. P. 476—480.
  14. *El'chishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Radushev A.V., Karmanov V.I.* Complex formation of nonsymmetric 1,2-diacylhydrazines with nonferrous metal ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55. No. 9. P. 1490—1493. DOI: 10.1134/S0036023610090263.
  15. *Skrylev L.D., Lopatenko L.M., Sin'kova L.A.* Kalievy soli zhirnykh kislot kak flotatsionnye sobirately ionov svintsa [Potassium salts of fatty acids as flotation collectors of lead ions]. *Khimiya i tekhnologiya vody.* 1985. Vol. 7. No. 3. P. 14—18.
  16. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob"ektov khozyaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya: Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315-03 [Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in water bodies drinking and cultural and community water use: Hygienic standards GN 2.1.5.1315-03].

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ KCl–PbCl<sub>2</sub> С ДОБАВКАМИ ОКСИДА СВИНЦА

© 2016 г. А.Н. Ефремов, Н.П. Кулик, А.А. Катаев, А.П. Аписаров, А.А. Редькин,  
А.Ю. Чуйкин, П.А. Архипов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург  
Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

*Статья поступила в редакцию 02.03.15 г., доработана 20.05.16 г., подписана в печать 23.05.16 г.*

Исследовано влияние добавки PbO (до 8,1 мол.%) на физико-химические свойства расплавленной системы KCl–PbCl<sub>2</sub>. Экспериментально определены температуры первичной кристаллизации выбранных составов электролитов. Методом измерения импеданса в ячейках с параллельными электродами получены зависимости электропроводности электролитов от температуры и содержания PbO. Методом Архимеда измерена температурная зависимость плотности эквимольного расплава KCl–PbCl<sub>2</sub>, содержащего до 8,1 мол.% оксида свинца, и вычислены величины молярных объемов. Показано, что концентрационная зависимость молярного объема имеет экстремальный вид.

**Ключевые слова:** температура ликвидуса, электропроводность, плотность, молярный объем, хлоридные расплавы.

**Ефремов А.Н.** — мл. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20).  
Тел.: (343) 362-30-66. E-mail: andrey\_effremuss@mail.ru.

**Кулик Н.П.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-70. E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru.

**Катаев А.А.** — мл. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-33-50. E-mail: aleksandr\_kataev@mail.ru.

**Аписаров А.П.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-97. E-mail: aap@ihte.uran.ru.

**Редькин А.А.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-31-49. E-mail: a.redkin@ihte.uran.ru.

**Чуйкин А.Ю.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-35-73. E-mail: chuykin@ihte.uran.ru.

**Архипов П.А.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-34-62. E-mail: arh@ihte.uran.ru.

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 374-50-89. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

**Для цитирования:** Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А., Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквимольной смеси KCl–PbCl<sub>2</sub> с добавками оксида свинца // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 10–16.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-10-16.

*Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Redkin A.A., Chuikin A.Yu., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P.*

### **Electrical conductivity, density and liquidus temperature of KCl–PbCl<sub>2</sub> equimolar melt with addition of lead oxide**

The paper studies the effect of an additive component PbO (up to 8,1 mol.%) on physical and chemical properties of the KCl–PbCl<sub>2</sub> molten system. The study experimentally measures temperature of primary crystallization of selected electrolyte compositions. It uses the method of impedance measuring in cells with parallel electrodes and finds dependencies of electrolyte conductivity on the temperature and PbO content. It uses Archimedean method to measure temperature dependence of the KCl–PbCl<sub>2</sub> equimolar melt density containing up to 8,1 mol.% of lead oxide, and calculates values of molar volumes. The paper demonstrates that concentration dependence of the molar volume is of an extreme nature.

**Keywords:** liquidus temperature, electrical conductivity, density, molar volume, chloride melts.

**Efremov A.N.** — junior researcher, Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IHTe UB RAS) (620990, Russia, Yekaterinburg, Akademicheskaya str., 20). E-mail: andrey\_effremuss@mail.ru.

**Kulik N.P.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru.

**Kataev A.A.** — junior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: aleksandr\_kataev@mail.ru.

**Apisarov A.P.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: aap@ihte.uran.ru.

**Redkin A.A.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTe UB RAS. E-mail: a.redkin@ihte.uran.ru.

**Chuikin A.Yu.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTE UB RAS. E-mail: chuykin@ihite.uran.ru.

**Arkhipov P.A.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of IHTE UB RAS. E-mail: arh@ihite.uran.ru.

**Zaikov Yu.P.** — Dr. Sci. (Eng.), prof., head of Department «Technology of electrochemical productions», Ural Federal University n.a. the first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: dir@ihite.uran.ru.

**Citation:** Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Redkin A.A., Chuikin A.Yu., Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P. Elektroprovodnost', plotnost' i temperatura likvidusa ekvimol'noi smesi KCl–PbCl<sub>2</sub> s dobavkami oksida svintsya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 10–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-10-16.

## Введение

В связи с ограниченностью сырьевых запасов первичного свинца возникает необходимость в переработке вторичного свинца. Актуальной проблемой остается разработка экологически безопасной и сравнительно недорогой технологии переработки вторичного свинцового сырья.

К настоящему времени разработаны и успешно применяются в промышленности различные технологические схемы переработки отработавших батарей, обеспечивающие высокое извлечение свинца и некоторых сопутствующих компонентов в товарную продукцию. Для получения свинца и его сплавов используют в основном пирометаллургические способы. К недостаткам рафинировочного передела относится следующее: наличие большого количества плавильных агрегатов, расход дорогостоящих флюсов, потери металла с образующимися отходами, большие трудозатраты. В качестве альтернативного способа очистки металла от примесей в ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург) разработан способ электрорафинирования черного свинца в эквимольной смеси хлоридов свинца и калия, отличиями которого являются: возможность проведения полного цикла рафинирования в одном аппарате, концентрирование примесей в анодном продукте, малый расход вспомогательных материалов и отсутствие отходов [1–6].

В процессе рафинирования в качестве электролита используется эквимольная смесь хлоридов свинца и калия с температурой ликвидуса 684 К. Сырьем (анодный продукт) могут служить аккумуляторный лом, отходы металлургической очистки черного свинца и другие техногенные отходы. При прохождении постоянного тока на аноде осуществляется растворение ионов свинца, остальные примеси остаются в анодном остатке.

В процессе электролиза со временем происходит накопление в электролите оксида свинца, поступающего в электролизер с анодным сырьем, что сказывается на свойствах расплавленного электролита и технологических параметрах элект-

ролизера. Физико-химические свойства расплавленных смесей хлоридов калия и свинца хорошо известны, но влияние на них PbO до сих пор не изучено. Оксид свинца хорошо растворим в хлориде свинца и может в значительной степени изменять показатели эвтектической смеси KCl–PbCl<sub>2</sub>.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния оксида свинца на температуру ликвидуса, плотность и электропроводность солевой смеси KCl–PbCl<sub>2</sub>.

## Методика исследований

### Приготовление электролита

Для приготовления электролита использовали соли KCl и PbCl<sub>2</sub> марки ЧДА. Хлориды свинца и калия переплавляли на воздухе и смешивали в мольном соотношении 1 : 1. Для очистки от кислородсодержащих примесей смесь продували хлороводородом в течение 5–6 ч. Затем проводили дополнительную очистку расплава с помощью электролиза при потенциале –0,5 В относительно хлорного электрода сравнения продолжительностью 15–18 ч. Катодом служил стеклоуглеродный тигель, материалом анода также был стеклоуглерод. Электролиз прекращали, когда ток, протекающий через электролит, уменьшался от нескольких миллиамперов до их десятых долей.

Оксид свинца марки ХЧ сушили при вакуумировании, плавили и выдерживали в атмосфере аргона в течение 3 ч при температуре 1223 К. Его растворы в эквимольном расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> готовили гомогенизацией смеси KCl–PbCl<sub>2</sub> с добавкой оксида свинца под атмосферой аргона в течение 2–3 ч при температуре, превышающей на 50–100 К температуру ликвидуса.

### Измерение температуры ликвидуса

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов измеряли методом термографического анализа. Алундовый тигель с изучаемым составом солевой

смеси помещали в кварцевую пробирку, плотно закрытую пробкой, в которой имелось отверстие для термопары (тип К). Никелевые экраны защищали пробку от теплового излучения. Пробирку устанавливали в печь, значение температуры задавали приблизительно на 50 К выше температуры плавления. Затем ячейку охлаждали со скоростью 2–3 К/мин и определяли температуру с частотой 1 измерение в секунду. По точке перегиба на кривой охлаждения в координатах «температура—время» находили температуру ликвидуса системы. Калибровку термопары проводили по температуре плавления хлорида калия.

### Измерение электропроводности

Электропроводность электролитов  $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$  изучали в ячейках с параллельными вольфрамовыми электродами. Алюминовый тигель с электролитом помещали на дно кварцевой ячейки, которую плотно закрывали пробкой из вакуумной резины, имеющей отверстия для электродов и термопары. Термопара, экранированная от расплава алюминовым чехлом, погружалась непосредственно в расплав. Измерения проводили импедансметром «Zahner electric IM6E» (г. Кронах, Германия) в интервале частот переменного тока от 100 Гц до 10 кГц с амплитудой 5 мВ. Схема экспериментальной ячейки и методика измерения более подробно описаны в работе [7].

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$k = KR^{-1}, \quad (1)$$

где  $K$  — константа ячейки,  $\text{см}^{-1}$ ,  $R$  — сопротивление электролита, Ом.

Измерение импеданса проводили 3 раза при каждом значении температуры. Для вычисления сопротивления электролита из значений импеданса была использована программа на базе «Visual Basic». Приложение позволяет автоматически конвертировать файлы прибора «Zahner electric IM6E» в файлы электронных таблиц, находить величину сопротивления при значении мнимой составляющей импеданса, равной нулю, и усреднять результаты серий экспериментов.

Для калибровки применяли расплавленный хлорид калия марки ЧДА. Соль предварительно сушили при температуре 673 К под вакуумом в течение 6 ч, затем подвергали перекристаллизации методом зонной плавки.

Константу ячейки с двумя параллельными

молибденовыми электродами ( $K_{\text{пар}}$ ) определяли по справочным значениям удельной электропроводности исходного расплава  $50\text{KCl—}50\text{PbCl}_2$  (мол.%) [8]:

$$K_{\text{пар}} = kR_{\text{пар}}, \quad (2)$$

где  $k$  — величина удельной электропроводности ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) электролита  $50\text{KCl—}50\text{PbCl}_2$  (мол.%) из [8];  $R_{\text{пар}}$  — омическое сопротивление исследуемого электролита  $\text{KCl—PbCl}_2\text{—PbO}$  (Ом).

### Измерение плотности

Для измерения плотности расплавов использовали наиболее простой, часто применяемый и надежный метод Архимеда, или метод гидростатического взвешивания.

Экспериментальная ячейка для измерения плотности расплавов представляла собой закрытую резиновой пробкой кварцевую пробирку, соединяющуюся герметично с помощью подвижного стеклянного шлифа с пространством электронных весов «Веста АВ-120-01С» (г. Екатеринбург). Весы были смонтированы на штанге катетометра КМ-6 (г. Смоленск), что позволяло плавно перемещать их в вертикальном направлении. Для защиты от тепловых потоков внутри пробирки были предусмотрены никелевые экраны.

Измельченный электролит загружали в тигель из стеклоглерида и помещали его в сухую чистую кварцевую пробирку. Платиновую сферу подвешивали к рычагу весов на тонкой платиновой проволоке диаметром 0,3 мм. Пробирку устанавливали в печь с массивным стальным блоком, позволяющим термостатировать рабочую зону в пределах  $\pm 0,5$  К. Пространство пробирки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру.

Плавление электролита и все измерения производили в атмосфере очищенного аргона, который продували через ячейку с постоянной скоростью. Этот поток препятствовал интенсивной конденсации паров соли на тонкой нити подвеса.

После достижения в ячейке температуры примерно на 100 К выше точки плавления соли показания весов обнуляли. Медленно опускали сферу до соприкосновения с расплавом. Момент касания определяли по появлению электрического контакта между подвесами сферы и тиглем, зарегистрированного осциллографом С1-83 (г. Москва). С помощью катетометра определяли высоту уровня расплава.

Продолжали медленно погружать сферу в расплав таким образом, чтобы ее нижний край оказался на 15 мм ниже поверхности жидкой фазы. Охлаждали ячейку, записывая массу образца в зависимости от температуры. После достижения температуры, на 20–30 К превышающей температуру ликвидуса, проводили измерения плотности в режиме нагревания и повторяли весь цикл снова.

Величину плотности рассчитывали по формуле

$$\rho = \Delta m V^{-1}, \quad (3)$$

где  $\Delta m$  — разность массы образца над расплавом и в расплаве, кг;  $V$  — объем сферы, м<sup>3</sup>.

Для калибровки использовали расплавленный хлорид калия марки ЧДА. Соль предварительно сушили при температуре 673 К под вакуумом в течение 6 ч, затем подвергали перекристаллизации методом зонной плавки. Для температурной зависимости объема рабочего тела получено уравнение  $V = 2,542 \cdot 10^{-7} + 4,94 \cdot 10^{-11} T$  [м<sup>3</sup>] с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0,985$ .

Для выяснения надежности методики измерения плотность расплава хлорида свинца в интервале  $T = 793\text{--}923$  К. Полученные значения плотности и ее температурный коэффициент хорошо согласуются с литературными данными [9, 10]. Расхождения не превышают 0,9 % для значений плотности и 0,3 % — для температурных коэффициентов.

Таким образом, используемая методика дает надежные результаты при измерении плотности расплава хлорида свинца при условии, что измерения проводятся в режиме охлаждения в течение не более 1,5–2,0 ч после установления температурного равновесия в ячейке. В этом случае не требуется вводить поправки на оседание соли из паровой фазы на подвеске даже для хлорида свинца, обладающего значительной упругостью пара — 10 мм рт. ст. при  $T = 923$  К [11].

## Результаты и их обсуждение

### Температура ликвидуса расплава KCl—PbCl<sub>2</sub> с добавками PbO

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов изучали методом термографического анализа. Значения  $T_{\text{ликв}}$  тройной системы KCl—PbCl<sub>2</sub>—PbO в зависимости от концентрации PbO представлены ниже:

|                       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PbO, мол.%            | 0,0   | 1,6   | 4,0   | 8,1   | 12,1  |
| $T_{\text{ликв}}$ , К | 682±3 | 713±3 | 741±3 | 806±3 | 859±3 |

Полученное значение  $T_{\text{ликв}} = 682$  К хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными авторами [8] ( $T = 684$  К).

Видно, что с увеличением содержания PbO в эквимольной смеси хлоридов свинца и калия температура первичной кристаллизации возрастает. В частности, с ростом концентрации оксида свинца от 0 до 12,1 мол.% температура ликвидуса повышается приблизительно на 180 К.

### Электропроводность системы KCl—PbCl<sub>2</sub>—PbO

Электропроводность электролитов KCl—PbCl<sub>2</sub>—PbO изучали в ячейках с параллельными вольфрамовыми электродами. Для каждого состава электрическую проводимость измеряли при температурах выше  $T_{\text{ликв}}$ . Удельную электропроводность исследуемых электролитов в интервале  $T = 703\text{--}873$  К рассчитывали с учетом температурной зависимости константы ячейки, составляющей  $K_{\text{яч}} = 2,6\text{--}2,7$  см<sup>−1</sup>.

Сравнение данных по удельной электропроводности расплавленной смеси KCl—PbCl<sub>2</sub>, полученных разными авторами, приведено на рис. 1.

Полученные экспериментальные зависимости для указанной системы хорошо согласуются с литературными данными [8, 12].

Построены политемпературные зависимости удельной электропроводности исследуемых расплавленных смесей KCl—PbCl<sub>2</sub>—PbO в зависимости от концентрации PbO. Полученные экспериментальные данные описываются выражением

$$\ln k = A + B/T, \quad (4)$$

где  $k$  — удельная электропроводность, Ом<sup>−1</sup>·м<sup>−1</sup>;  $A$  — натуральный логарифм электропроводности

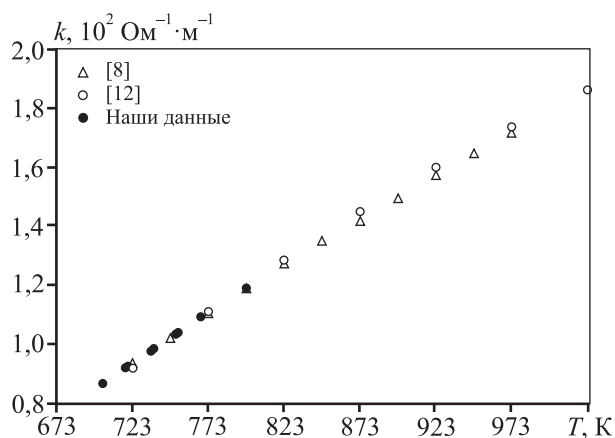


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава KCl—PbCl<sub>2</sub>

Таблица 1

Данные для расчета электропроводности системы  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$ 

| PbO, мол. % | T, K    | A                   | B, K               | $k, 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$<br>при $T = 823 \text{ K}$ |
|-------------|---------|---------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,0         | 703–823 | $2,5271 \pm 0,0632$ | $-1872,6 \pm 46,8$ | $1,286 \pm 0,032$                                                        |
| 1,6         | 723–843 | $2,3569 \pm 0,0589$ | $-1773,1 \pm 44,3$ | $1,224 \pm 0,031$                                                        |
| 4,0         | 753–843 | $2,5725 \pm 0,0643$ | $-1988,0 \pm 49,7$ | $1,170 \pm 0,029$                                                        |
| 8,1         | 803–843 | $2,8316 \pm 0,0708$ | $-2263,9 \pm 56,6$ | $1,084 \pm 0,027$                                                        |

расплава при  $T \rightarrow \infty$ ;  $B = E_a/R$ , K;  $E_a$  — энергия активации электропроводности, Дж/моль;  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$  — универсальная газовая постоянная.

Значения удельных электропроводностей расплавленных смесей  $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$  при  $T = 823 \text{ K}$  для расплавов с различным содержанием оксида свинца, а также значения коэффициентов  $A$  и  $B$  логарифмического уравнения (4) приведены в табл. 1. Видно, что удельная электропроводность исследуемых систем снижается с увеличением концентрации PbO.

Значение удельной электрической проводимости для эвтектического расплава  $\text{KCl-PbCl}_2$  составляет  $93,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $T = 723 \text{ K}$  и  $128,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $T = 823 \text{ K}$ . При введении 1,6 мол. % PbO в расплав величина  $k$  снижается до  $90,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $T = 723 \text{ K}$  и  $122,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $T = 823 \text{ K}$ . Дальнейшее повышение концентрации PbO в расплавленной смеси до 4,0 мол. % уменьшает электропроводность на 12 % при  $T = 723 \text{ K}$  по сравнению с расплавом  $50\text{KCl}-50\text{PbCl}_2$  (мол. %). При введении в состав смеси 8,1 мол. % PbO при  $T = 823 \text{ K}$  значение  $k$  составляет  $108,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Снижение электропроводности при введении добавки оксида свинца в расплав  $\text{KCl-PbCl}_2$  обусловлено образованием более тяжелых и, как следствие, менее подвижных оксихлоридов типа  $\text{Pb}_x\text{OCl}_y$ .

### Плотность системы $\text{KCl-PbCl}_2\text{-PbO}$

Полученные политермы плотности эквимольной смеси хлоридов калия и свинца с добавками до 8,1 мол. % оксида свинца имеют линейный вид. Коэффициенты аппроксимирующих линейных уравнений и достоверность аппроксимации в температурном интервале 673–973 K приведены в табл. 2.

Полученная температурная зависимость плотности эквимольной смеси  $\text{KCl-PbCl}_2$  хорошо согласуется с политермой плотности расплава  $\text{KCl-PbCl}_2$  (1 : 1), построенной по данным [13] с учетом

концентрационной зависимости этой величины. Расхождения не превышают 0,6 %. Температурные коэффициенты совпадают в пределах 0,2 %.

При растворении 0,8 мол. % PbO в расплаве  $\text{KCl-PbCl}_2$  величина  $\rho$  уменьшается и достигает минимума при концентрации 1,6 мол. % PbO. Дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к уплотнению расплава.

На рис. 2 представлена зависимость плотности исследованных расплавов от содержания добавки при температуре 873 K.

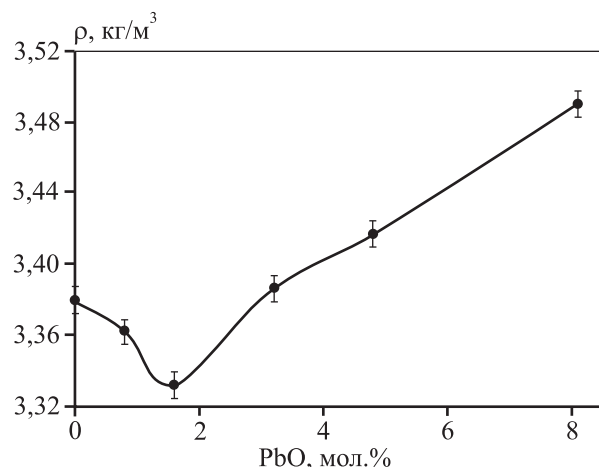


Рис. 2. Зависимость плотности эквимольного расплава  $\text{KCl-PbCl}_2$  от содержания растворенного в нем оксида свинца при  $T = 873 \text{ K}$

Таблица 2

Коэффициенты уравнений  $\rho = a - bT$  и достоверность аппроксимации ( $R^2$ ) плотности эквимольной расплавленной смеси  $\text{KCl-PbCl}_2$  с добавками PbO

| PbO, мол. % | $a, 10^3 \text{ кг/м}^3$ | $b, \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$ | $R^2$  |
|-------------|--------------------------|---------------------------------------------|--------|
| 0,0         | 4,58                     | 1,47                                        | 0,9997 |
| 0,8         | 4,62                     | 1,53                                        | 0,9996 |
| 3,2         | 4,59                     | 1,47                                        | 0,9850 |
| 4,8         | 4,62                     | 1,47                                        | 0,9961 |
| 8,1         | 4,42                     | 1,44                                        | 0,9991 |

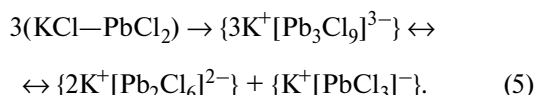
Таблица 3  
Температурная зависимость мольного объема  
расплава KCl–PbCl<sub>2</sub> (1:1) с добавками PbO

| PbO, мол.% | Коэффициенты уравнения<br>$V_m = c + dT$ , м <sup>3</sup> /моль |                                                 |
|------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|            | $c$ , 10 <sup>-5</sup> м <sup>3</sup> /моль                     | $d$ , 10 <sup>-6</sup> м <sup>3</sup> /(моль·К) |
| 0,0        | 3,50                                                            | 21,1                                            |
| 0,8        | 3,35                                                            | 23,4                                            |
| 3,2        | 3,37                                                            | 23,2                                            |
| 4,8        | 3,37                                                            | 22,9                                            |
| 8,1        | 3,70                                                            | 18,2                                            |

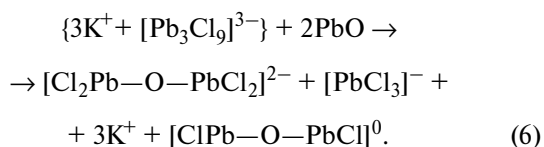
На основании полученных данных по плотности вычислены мольные объемы исследованных расплавов. В табл. 3 приведены коэффициенты линейных уравнений, которыми аппроксимированы их температурные зависимости.

При добавлении 1,6 мол.% PbO к эквимольной смеси KCl–PbCl<sub>2</sub> происходит небольшое, в пределах 2,5 %, увеличение мольного объема расплава, которое при введении следующих порций оксида свинца постепенно уменьшается. Мольный объем расплава, содержащего 5 мол.% PbO, практически равен мольному объему исходной смеси.

Из работы [14] известно, что в расплавленных смесях хлоридов свинца и калия с содержанием PbCl<sub>2</sub> ≤ 50 мол.% преобладают координационные полиэдры типа Pb<sub>n</sub>Cl<sub>3n</sub><sup>n-</sup>, где  $n \leq 4$ . Авторы указывают на присутствие в основном полиэдров вида PbCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и Pb<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, но и не отрицают возможность образования более сложных комплексов. На основании литературных данных и результатов настоящей работы равновесие между комплексами в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub> можно описать уравнением



Тогда растворение PbO в хлоридном расплаве можно представить по следующему механизму:



Как видно из уравнения (6), при растворении PbO происходит образование более тяжелых и тугоплавких оксихлоридных комплексов. Повышение концентрации оксида свинца (II) в расплаве должно привести к увеличению температуры лик-

видуса и уменьшению величины удельной электропроводности расплава.

Введение в расплав двузарядного аниона кислорода при добавлении оксида свинца приводит к усложнению структуры расплава за счет образования кислородных мостиков между имеющимися полиэдрами, в которых один из анионов хлора замещается анионом O<sup>2-</sup>. Мольный объем при этом увеличивается.

Вместе с анионами кислорода в расплав поступают и катионы свинца, обладающие высоким ионным потенциалом — 16,8 нм<sup>-1</sup>. Находясь во второй координационной сфере, они оказывают более сильное контрполяризующее действие на анионы, координированные вокруг центрального атома, по сравнению с катионами калия, ионный потенциал которых составляет 7,3 нм<sup>-1</sup>. Конкуренция между катионами Pb<sup>2+</sup> первой и второй координационных сфер приводит к экстремальному ходу кривой мольного объема при увеличении содержания оксида свинца в расплаве KCl–PbCl<sub>2</sub>.

## Выводы

1. Изучено влияние добавки PbO (до 8,1 мол.%) на температуры ликвидуса системы KCl–PbCl<sub>2</sub>–PbO. С увеличением концентрации PbO наблюдается возрастание температуры первичной кристаллизации — с 682 К при отсутствии оксида до 806 К при введении 8,1 мол.% PbO.

2. В зависимости от концентрации PbO и температуры измерена удельная электропроводность расплавов KCl–PbCl<sub>2</sub>–PbO, которая снижается с увеличением содержания оксида свинца (до 8,1 мол.%).

3. Впервые измерена плотность расплавленной эквимольной смеси KCl–PbCl<sub>2</sub> с добавками до 8,1 мол.% PbO. Полученные температурные зависимости аппроксимированы линейными уравнениями.

4. По результатам измерения плотности вычислены мольные объемы расплавленных смесей. Показано, что добавление 1,6 мол.% PbO вызывает небольшое (в пределах 2,5 %) разрыхление расплава, которое уменьшается при введении следующих порций оксида. Мольный объем расплава, содержащего 8,1 мол.% PbO, практически равен мольному объему смеси без добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства образования и науки РФ  
ГК № 14.607.21.0084 (уникальный идентификатор  
соглашения RFMEFI60714X0084).

## Литература

1. Архипов П.А., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Тропников Д.Л. Способ электролитического получения свинца: Пат. 2487199 (РФ). 2013.
2. Архипов П.А., Зайков Ю.П., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Тропников Д.Л., Зайкова Г.Г. Биполярный электролизер для рафинирования черного свинца: Пат. 2415202 (РФ). 2011.
3. Ашихин В.В. Анодное рафинирование черного свинца в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
4. Зайков Ю.П., Архипов П.А., Плеханов К.А., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Молчанова Н.Г. Анодная поляризация и выход по току сплавов Pb—Sb в расплаве KCl—PbCl<sub>2</sub> // Расплавы. 2007. No. 6. С. 60—65.
5. Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Omel'chuk A.A., Zakharchenko N.F. Electrochemical separation of multicomponent tin-based alloys in salt melts // Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. No. 2. P. 209—213.
6. Omel'chuk A.A. Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. No. 6. P. 680—690.
7. Kryukovsky V.A., Frolov A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Khokhlov V.A., Apisarov A.P. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // Light Metals. 2006. No. 2. P. 409—413.
8. Лантратов М.Ф., Моисеева О.Ф. Электропроводность расплавленных солей. II. Система PbCl<sub>2</sub>—KCl // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. No. 2. С. 367—373.
9. Janz J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. No. 2. P. 206—208.
10. Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. М.: Metallurgizdat, 1957.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991.
12. Eastal A.J., Hodge I.M. Electrical conductance of molten lead chloride and its mixtures with potassium chloride // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. No. 4. P. 730—735.
13. Boardman N.K., Dorman F., Heymann H.E. Densities and molar volumes of molten salt mixtures // J. Phys. Colloid. Chem. 1949. Vol. 53. No. 3. P. 375—382.
14. Dracopoulos V., Kastrissios D.Th., Papatheodorou G.N. Raman spectra and structure of PbCl<sub>2</sub>—ACl (A = K, Cs) melts // Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 619—625.
15. cheniya svintsa [A method of electrolytic production of lead]: Pat. 2487199 (RF). 2013.
16. Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Tropnikov D.L., Zaikova G.G. Bipolyarnyi elektrolizer dlya rafinirovaniya chernovogo svintsa [A bipolar electrolyzer for black lead refining]: Pat. 2415202 (RF). 2011.
17. Ashikhin V.V. Anodnoe rafinirovanie chernovogo svintsa v khlordnykh rasplavakh [Anode refining of black lead in chloride melts]: Abstract of the dissertation of Ph.D. Yekaterinburg: UGTU—UPI, 2009.
18. Zaikov Yu.P., Arkhipov P.A., Plekhanov K.A., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Molchanova N.G. Anodnaya polyarizatsiya i vykhod po toku splavov Pb—Sb v rasplave KCl—PbCl<sub>2</sub>. Rasplavy. 2007. No. 6. P. 60—65.
19. Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Omel'chuk A.A., Zakharchenko N.F. Electrochemical separation of multicomponent tin-based alloys in salt melts. Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. No. 2. P. 209—213.
20. Omel'chuk A.A. Electrorefining of heavy nonferrous metals in molten electrolytes. Russ. J. Electrochem. 2010. Vol. 46. No. 6. P. 680—690.
21. Kryukovsky V.A., Frolov A.V., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Khokhlov V.A., Apisarov A.P. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. Light Metals. 2006. No. 2. P. 409—413.
22. Lantratov M.F., Moiseeva O.F. Elektroprovodnost' rasplavlennykh solei. II. Sistema PbCl<sub>2</sub>—KCl [Electrical conductivity of molten salts. II. PbCl<sub>2</sub>—KCl system]. Zhurnal fizicheskoi khimii. 1960. Vol. 34. No. 2. P. 367—373.
23. Janz J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. No. 2. P. 206—208.
24. Belyaev A.I., Zhemchuzhina E.A., Firsanova L.A. Fizicheskaya khimiya rasplavlennykh solei [Physical chemistry of molten salts]. Moscow: Metallurgizdat, 1957.
25. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii spravochnik [Brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1991.
26. Eastal A.J., Hodge I.M. Electrical conductance of molten lead chloride and its mixtures with potassium chloride. J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. No. 4. P. 730—735.
27. Boardman N.K., Dorman F., Heymann H.E. Densities and molar volumes of molten salt mixtures. J. Phys. Colloid. Chem. 1949. Vol. 53. No. 3. P. 375—382.
28. Dracopoulos V., Kastrissios D.Th., Papatheodorou G.N. Raman spectra and structure of PbCl<sub>2</sub>—ACl (A = K, Cs) melts. Polyhedron. 2005. Vol. 24. P. 619—625.

## References

1. Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R., Tropnikov D.L. Sposob elektroliticheskogo polu-

## ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА

© 2016 г. О.В. Чернышова, Д.В. Дробот

Московский технологический университет

*Статья поступила в редакцию 24.04.15 г., доработана 18.01.16 г., подписана в печать 29.01.16 г.*

Изложены результаты электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в азотнокислых растворах. Главная технологическая идея состоит в проведении электрохимического процесса при контролируемом значении анодного потенциала, что обеспечивает преимущественный перевод в раствор никеля, являющегося основой сплава, и получение катодного продукта — металлического никеля чистотой не менее 95 %. Проведены эксперименты по электрохимическому растворению указанного сплава с использованием раствора азотной кислоты с концентрацией 100 г/л при различных значениях анодного потенциала. Определено, что при  $E_a = 1,05$  В катодный продукт содержит, %: Ni — 94,9, Re — 0,2, Co — 4,7, Cr — 0,1. Установлено, что введение хлорид-иона (20 г/л) к азотнокислому электролиту не оказывает существенного влияния на показатели процесса: количество никеля в анодном шламе снижается с 2,4 до 1,6 %, значительного увеличения содержания никеля в катодном продукте не происходит. Исключение составляет значительное возрастание скорости перехода рения в электролит: после 10-часового технологического процесса концентрация рения в азотнокислом электролите составляет 1,26 г/л, в азотнокислом электролите с добавкой хлорид-иона — 8,90 г/л. Показано, что проведение процесса электрохимического растворения Re-содержащих жаропрочных сплавов на основе никеля при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислых электролитах обеспечивает получение никелевого концентрата чистотой не менее 95 % в одну стадию и позволяет сконцентрировать рений в анодном шламе.

**Ключевые слова:** жаропрочный сплав ЖС32-ВИ, анодное растворение сплава, никелевый концентрат, рений, контролируемый анодный потенциал, электрохимическая переработка, электрохимическое выделение.

**Чернышова О.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий Московского технологического университета (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). Тел./факс: (495) 434-84-44. E-mail: oxcher@mitht.ru.

**Дробот Д.В.** — докт. хим. наук, проф., зав. этой кафедрой. Тел./факс: (495) 434-84-44. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

**Для цитирования:** Чернышова О.В., Дробот Д.В. Одностадийное получение никелевого концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 17–23.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-17-23.

*Chernyshova O.V., Drobot D.V.*

### Single-stage synthesis of nickel concentrate in processing of rhenium-containing heat-resistant alloy

The paper outlines the results of electrochemical processing of HAS32-VI heat-resistant alloy in nitric acid solutions. The main technological idea is based on running an electrochemical process at a controlled anodic potential value, thus providing for a preferential transition into nickel solution with nickel as basis metal, and synthesis of a cathodic product — metal nickel with purity of at least 95 %. Experiments in electrochemical dissolution of the said alloy were conducted using a nitric acid solution with concentration of 100 g/l at different values of anodic potential. It was determined that at  $E_a = 1,05$  V cathodic product contains, %: Ni — 94,9, Re — 0,2, Co — 4,7, Cr — 0,1. The study determines that introduction of chloride ion (20 g/l) into the nitric acid electrolyte has no significant effect on the process parameters: the amount of nickel in anodic slime is reduced from 2,4 to 1,6 % with no significant increase of nickel content in the cathodic product. An exception is a considerable increase in the transition speed of rhenium into electrolyte: after a 10-hour process, rhenium concentration in a nitric acid electrolyte was 1,26 g/l; in a nitric acid electrolyte with addition of chloride ion — 8,90 g/l. The study demonstrates that the process of electrochemical dissolution of Re-containing heat-resistant nickel-based alloys at a controlled anodic potential  $E_a = 1,05$  V in nitric acid electrolytes provides for a one-stage synthesis of nickel concentrate with a purity of not less than 95 % and allows to concentrate rhenium in anodic slime.

**Keywords:** HAS32-VI heat-resistant alloy, anodic dissolution of alloy, nickel concentrate, rhenium, controlled anodic potential, electrochemical processing, electrowinning.

**Chernyshova O.V.** — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of chemistry and technology of rare and dispersed elements, and nanoscale composite materials, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (119571, Russia, Moscow, Vernadskogo pr., 86). E-mail: oxcher@mitht.ru.

**Drobot D.V.** — Dr. Sci. (Chem.), prof., head of Department of chemistry and technology of rare and dispersed elements, and nanoscale composite materials, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University.  
E-mail: dvdrobot@mail.ru.

**Citation:** Chernyshova O.V., Drobot D.V. Odnostadiiное poluchenie nikel'evogo kontsentrata pri pererabotke reniisoderzhashchego zharoprochnogo splava. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 17–23.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-17-23.

## Введение

По оценкам экспертов, в мире ежегодно собирают и перерабатывают 4,4–4,6 млн т никель-содержащих отходов. Извлекаемый из них никель (почти 350 тыс. т, или 25 % полного потребления) применяют, главным образом, для производства нержавеющей стали [1, 2].

В России централизованная переработка отходов жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) пока не налажена и осуществляется на малых предприятиях в опытно-промышленных масштабах [3]. В то же время за рубежом сложилась практика замкнутого цикла использования никелевых суперсплавов. Крупнейшие производители авиадвигателей (такие, как «General Electric», США) налаживают сбор отработанных деталей из ренийсодержащих ЖНС у своих клиентов по всему миру и ведут их переработку на собственных мощностях [4].

Переработка металлосодержащих отходов — многостадийный процесс, сочетающий, в зависимости от вида сырья, применение пирометаллургических (обжиг, спекание, окисление) и гидрометаллургических (выщелачивание, электролиз, жидкостная экстракция, сорбция, осаждение) методов.

Переработке ренийсодержащих отходов жаропрочных сплавов с извлечением ценных компонентов посвящен ряд работ. Электрохимические методы, используемые с целью интенсификации процесса перевода ценных компонентов в раствор с последующим их извлечением известными технологическими приемами, находят широкое применение [5–15].

Целью работы являлось выявление закономерностей при электрохимической переработке жаропрочного сплава ЖС32-ВИ состава, мас. %: 4,0 Re; 9,3 Co; 8,6 W; 0,005 Y; 0,005 La; 6,0 Al; 5,0 Cr; 4,0 Ta; 1,6 Nb; 1,1 Mo; 0,16 C; 0,15 B; 0,025 Ce, 60,05 Ni, проводимой при контролируемом потенциале в азотнокислых растворах.

## Методика исследований

Все измерения потенциалов электрода проводили относительно хлоридсеребряного электрода

сравнения. Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности  $\pm 0,0001$  г. Температура составляла 20–25 °С. Элементный анализ выполняли с помощью ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e («Perkin Elmer», Канада)

Электрохимическое растворение и снятие поляризационных и деполяризационных кривых проводили с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП «Тетран», г. Москва), реализующего некомпенсационный способ измерения потенциала [16]. Применяют два режима работы комплекса:

— исследовательский — осуществляется сбор информации об изучаемом объекте, далее в диалоговом режиме с участием оператора выбираются и устанавливаются параметры технологического процесса, после чего запускается технологический режим;

— технологический — выполняется в автоматическом порядке и имеет два варианта: потенциостатический (поддержание потенциала), когда технологический процесс осуществляется при заданном оператором потенциале, и гальваностатический (поддержание тока), при обеспечении комплексом определенной силы тока.

## Результаты и их обсуждение

Существуют два подхода к переработке жаропрочных сплавов. Первый заключается в поэтапном извлечении компонентов сплава в раствор электролита с дальнейшим выделением их из раствора. Второй — предполагает совместное извлечение всех ценных компонентов сплава в раствор и их последующее селективное извлечение в виде металлов или соединений.

Из анализа литературных данных и результатов ранее проведенных исследований выявлена целесообразность применения кислых электролитов на основе серной и азотной кислот [5, 8, 9, 12, 13]. Нами выбрана азотная кислота с концентрацией

100 г/л, обеспечивающая максимальную скорость растворения сплава. Меньшая концентрация кислоты ведет к снижению скорости растворения сплава, а большая ( $\geq 250$  г/л) — к повышению вероятности выделения оксидов азота.

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций в азотнокислом электролите ( $C_{\text{HNO}_3} = 100$  г/л) сняты поляризационная и деполяризационная кривые (рис. 1).

Проецирование точек экстремумов деполяризационной кривой (рис. 1) на поляризационную кривую позволяет определить области потенциалов. Таким образом, на поляризационной кривой выделены 4 области:  $E = 0,83 \div 1,36$  В (I);  $1,36 \div 1,75$  В (II);  $1,75 \div 1,85$  В (III);  $> 1,85$  В (IV).

Указать, каким электрохимическим процессам соответствуют выбранные области, проблематично. Выбрав значение потенциала в каждом из выделенных интервалов значений потенциалов, провели технологический процесс в течение 1 ч. По окончании анализировали раствор электролита. На катоде визуально не наблюдали выделения осадка (табл. 1).

В области потенциалов  $0,83 \div 1,36$  В происходит преимущественное растворение никеля, переход других компонентов сплава в раствор электролита незначителен. С целью максимального перевода никеля — основы сплава — в раствор электролита проведен процесс растворения сплава ЖС32-ВИ при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В. Выбранные параметры обеспечивают преимущественное протекание реакции растворения никеля при максимально возможных скорости и производительности процесса, при этом достигается оптимальное соотношение скоростей растворения никеля, кобальта и рения, что способствует получению катодного осадка, содержащего не менее 95 % Ni. По мере протекания технологического процесса снимали поляриза-

ционные и деполяризационные кривые, проводили анализ электролита. На рис. 2 представлен график зависимости концентрации никеля, ко-

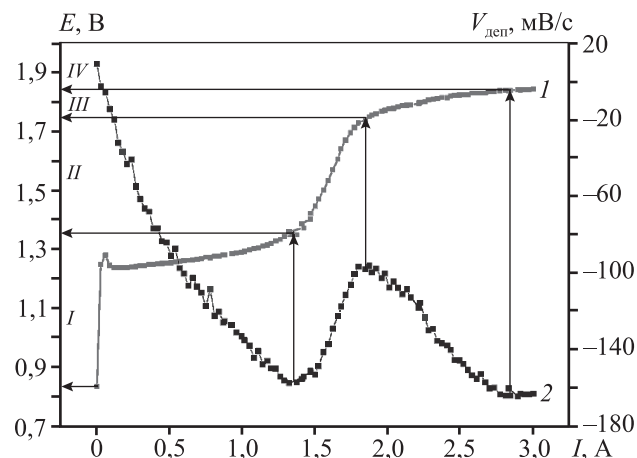


Рис. 1. Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые

$V_{\text{деп}}$  — скорость деполяризации

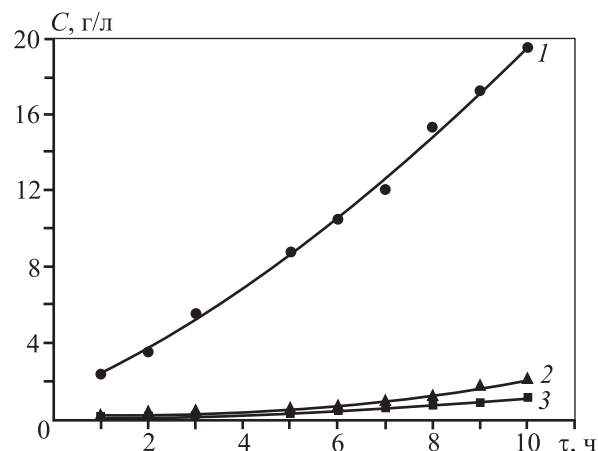


Рис. 2. Изменение концентраций никеля (1), кобальта (2) и рения (3) в зависимости от времени протекания технологического процесса в азотнокислом электролите ( $C_{\text{HNO}_3} = 100$  г/л)

Таблица 1

Содержание металлов в растворе, г/л, после проведения технологических экспериментов в азотнокислом электролите ( $C_{\text{HNO}_3} = 100$  г/л) в потенциостатическом режиме

| Область | $E$ , В | Ni   | Re   | Co   | Al   | Cr   |
|---------|---------|------|------|------|------|------|
| I       | 1,25    | 2,48 | 0,03 | 0,21 | 0,05 | 0,03 |
| II      | 1,65    | 2,54 | 0,18 | 0,58 | 0,15 | 0,10 |
| III     | 1,80    | 2,58 | 0,20 | 0,61 | 0,26 | 0,28 |
| IV      | 1,90    | 2,56 | 0,22 | 0,68 | 0,30 | 0,25 |

Таблица 2

**Балансовое распределение, мас.%, в продуктах электролиза компонентов сплава ЖС32-ВИ при его растворении при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислом электролите ( $C_{HNO_3} = 100$  г/л)**

| Продукты        | Ni           | Re           | Co          | W           | Mo          | Ta          | Nb          | Cr           | Al           |
|-----------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Катодный осадок | 82,0         | 0,2          | 4,1         | —           | —           | —           | —           | 0,1          | —            |
| Электролит      | 12,6         | 12,2         | 36,7        | —           | —           | —           | —           | 73,6         | 97,6         |
| Анодный шлам    | 2,4          | 87,5         | 51,8        | 96,5        | 97,2        | 99,5        | 99,0        | 16,8         | 5,8          |
| Пром. воды      | 4,2          | 3,5          | 5,5         | —           | —           | —           | —           | 13,7         | 2,4          |
| <b>Итого</b>    | <b>101,2</b> | <b>103,4</b> | <b>98,1</b> | <b>96,5</b> | <b>97,2</b> | <b>99,5</b> | <b>99,0</b> | <b>104,2</b> | <b>105,8</b> |
| Невязка         | +1,2         | +3,4         | -1,9        | -3,5        | -2,8        | -0,5        | -1,0        | +4,2         | +5,8         |

балта и рения от времени проведения технологического процесса.

Было переработано 132,0 г жаропрочного сплава ЖС32-ВИ при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В. Балансовое распределение компонентов сплава по продуктам переработки представлено в табл. 2

С помощью поляризационной и деполяризационной кривых, снятых по окончании процесса растворения сплава, можно выделить 3 области протекания электрохимических реакций: 0,84—1,50 В; 1,50—1,68 В и 1,68—1,84 В.

При сопоставлении начальных зависимостей (см. рис. 1) с конечными (рис. 3) видно, что происходит изменение границ областей, соответствующих протеканию различных электрохимических реакций, — сглаживание деполяризационной кри-

вой, что свидетельствует о селективном растворении жаропрочного сплава.

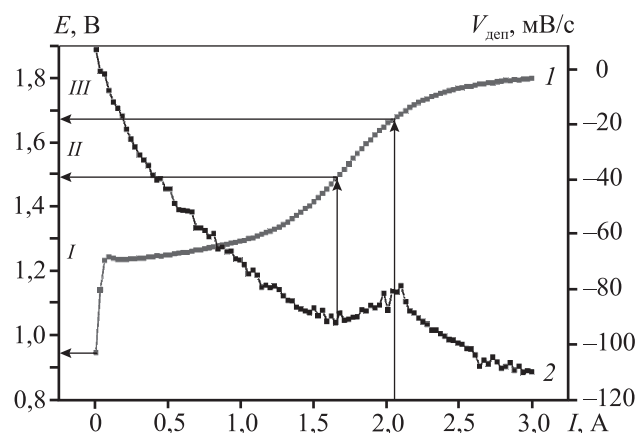
Из приведенных данных следует, что при растворении сплава при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В имеет место количественное разделение составляющих его компонентов: в анодном шламе концентрируются тугоплавкие металлы — Nb, Ta, Mo и W, в электролите переходят частично Co и Re, а также и основное количество Al, Cr и Ni. При достижении в растворе концентрации никеля ~5 г/л начинается его выделение на катоде в виде плотно сцепленного осадка. Катодный продукт содержит, мас. %: Ni — 94,9; Re — 0,2; Co — 4,7; Cr — 0,1.

С целью снижения содержания никеля в анодном шламе и увеличения скорости растворения использовали азотнокислый электролит с добавкой хлорид-иона: 20 г/л. Зависимости концентраций Ni, Co и Re от времени проведения технологического процесса в тех же условиях — при контролируемом  $E_a = 1,05$  В — приведены на рис. 4.

Было переработано 106,5 г жаропрочного сплава ЖС32-ВИ при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислом электролите с добавкой хлорид-иона, — балансовое распределение компонентов сплава по продуктам переработки представлено в табл. 3.

Проведение процесса при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислом электролите с добавкой хлорид-иона позволяет получать в качестве продукта никелевый концентрат чистотой 95,4 %, при этом содержание Re составляет 0,2 %, Co — 4,3 %, Cr — 0,1 %.

Из сопоставления результатов переработки сплава ЖС-32ВИ с использованием различных

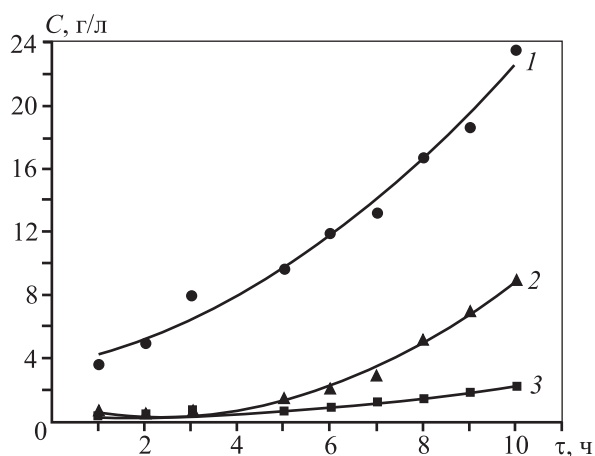


**Рис. 3.** Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые после завершения процесса в азотнокислом электролите при контролируемом потенциале  $E_a = 1,05$  В

Таблица 3

**Балансовое распределение, мас.%, в продуктах электролиза компонентов сплава ЖС32-ВИ при растворении при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислом электролите ( $C_{HNO_3} = 100$  г/л,  $C_{Cl^-} = 20$  г/л)**

| Продукты        | Ni           | Re          | Co          | W           | Mo          | Ta   | Nb   | Cr           | Al           |
|-----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|--------------|--------------|
| Катодный осадок | 84,5         | 0,2         | 3,8         | —           | —           | —    | —    | 0,1          | —            |
| Электролит      | 10,8         | 14,7        | 25,2        | —           | —           | —    | —    | 70,6         | 75,2         |
| Анодный шлам    | 1,6          | 80,8        | 60,4        | 97,0        | 97,2        | 99,9 | 99,0 | 20,1         | 15,3         |
| Пром. воды      | 4,0          | 3,5         | 6,6         | —           | —           | —    | —    | 13,0         | 10,4         |
| <b>Итого</b>    | <b>100,9</b> | <b>99,2</b> | <b>96,0</b> | <b>97,0</b> | <b>97,2</b> |      |      | <b>103,8</b> | <b>100,9</b> |
| Невязка         | +0,9         | -0,8        | -4,0        | -3,0        | -2,8        | -0,1 | -1,0 | +3,8         | +0,9         |



**Рис. 4.** Зависимости изменения концентраций никеля (1), рения (2) и кобальта (3) от времени протекания технологического процесса в азотнокислом электролите ( $C_{HNO_3} = 100$  г/л,  $C_{Cl^-} = 20$  г/л)

электролитов установлено, что добавка хлорид-иона в количестве 20 г/л не оказывает существенного влияния на показатели процесса: содержание никеля в анодном шламе снижается с 2,4 до 1,6 %, значительного увеличения содержания никеля в катодном продукте не происходит. Однако при этом значительно возрастает скорость перехода рения в азотнокислый электролит: после 10 ч технологического процесса его концентрация в нем составляет 1,26 г/л, а в случае добавки в него хлорид-иона — 8,90 г/л.

Анодный шлам, представляющий собой концентрат редких тугоплавких металлов, может быть переработан известными способами, например аммиачным выщелачиванием с последующим выделением редких металлов [17]. Использование электролита с концентрацией азотной кислоты

100 г/л позволяет получить анодный шлам состава, мас. %: 13,4 Re; 18,4 Co; 32,7 W; 1,2 Al; 3,0 Cr; 16,0 Ta; 6,0 Nb; 4,0 Mo; 5,3 Ni. В этом случае в анодном шламе остается 87,5 % рения от его исходного количества. Состав анодного шлама, полученного при потенциостатическом режиме в азотнокислом электролите с добавкой хлорид-иона, близок, мас. %: 12,0 Re; 21,1 Co; 31,0 W; 3,4 Al; 3,1 Cr; 15,4 Ta; 5,9 Nb; 4,4 Mo; 3,7 Ni, при этом содержание рения составляет 80,8 % от исходного. С точки зрения дальнейшей переработки анодного шлама, содержащего ценные компоненты (самый дорогостоящий среди них рений), целесообразно так организовать проведение процесса электрохимической переработки жаропрочного сплава, чтобы получить анодный шлам с максимальным количеством рения.

Таким образом, проведение процесса электрохимического растворения ренийсодержащих жаропрочных сплавов на основе никеля при контролируемом анодном потенциале  $E_a = 1,05$  В в азотнокислых электролитах позволяет получить никелевый концентрат чистотой не менее 95 % в одну стадию и сконцентрировать рений в анодном шламе.

## Выводы

1. На основе анализа поляризационных и депольризационных кривых определены границы областей, соответствующих электрохимическим процессам, проходящим при растворении жаропрочного сплава ЖС32-ВИ в азотнокислых растворах.

2. Установлено влияние добавки хлорид-иона в количестве 20 г/л на поведение компонентов жа-

ропрочного сплава ЖС32-ВИ при электрохимическом растворении.

3. Показано, что процесс электрохимического растворения жаропрочного сплава ЖС32-ВИ при контролируемом анодном потенциале 1,05 В обеспечивает получение никелевого концентрата чистотой не менее 95 % в одну стадию и позволяет сконцентрировать рений в анодном шламе.

## Литература

1. Мировой рынок никеля. URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/niworld.htm> (дата обращения: 18.03.2015).
2. Российский рынок руд и концентратов цветных металлов и продукции 2014. URL: [http://www.aurubisrus.ru/rus\\_non\\_ferrous\\_ores\\_market.html](http://www.aurubisrus.ru/rus_non_ferrous_ores_market.html) (дата обращения 18.03.2015).
3. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения из отходов жаропрочных и специальных сплавов // Технол. металлов. 2010. No. 2. С. 2—12.
4. Без рения ракеты не летают. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20131111/00015.html> (дата обращения: 18.03.2015).
5. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processing // TMS Annual Meeting. 1993. P. 1211—1220.
6. Ramachandra Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Vol. 7. Elsevier Science, 2006.
7. Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений, вольфрам, тантал, ниобий и другие ценные металлы // Металлы. 2014. No. 1. С. 25—27.
8. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений: Пат. 2401312 (РФ). 2010.
9. Stoller Viktor, Olbrich Armin, Meese-Marktscheffel Julianne, Mathy Wolfgang, Erb Michael, Nietfeld Georg, Gille Gerhard. Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 (DE). 2003.
10. Krynitz Ulrich, Olbrich Armin, Kummer Wolfgang, Schloh Martin. Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys: Pat. 5776329 (USA). 1998.
11. Stoller Viktor, Olbrich Armin, Meese-Marktscheffel Julianne, Mathy Wolfgang, Erb Michael, Nietfeld Georg, Gille Gerhard. Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps: Pat. 1312686 (EP). 2008.
12. Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Jha M.K., Kim B.S. Re-

source recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49. Iss. 14. P. 4671.

13. Шипачев В.А. Некоторые технологические приемы выделения и очистки рения из жаропрочных сплавов // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. No. 20. С. 365—368.
14. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. Комплексная электрохимическая переработка металлических отходов ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава в сернокислых электролитах // Электрометаллургия. 2010. No. 7. С. 29—33.
15. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б. Извлечение рения из отходов сложнолегированных жаропрочных сплавов на основе никеля // Цвет. металлы. 2011. No. 11. С. 39—43.
16. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током: Пат. 2106620 (РФ). 1998.
17. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекарчев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007.

## References

1. Mirovoi rynok nikelya [The world market for nickel]. URL: <http://www.cmmarket.ru/markets/niworld.htm> (accessed: 18.03.2015).
2. Rossiiskii rynok rud i kontsentratorov tsvetnykh metallov i produktov 2014 [The Russian market ores and concentrates of nonferrous metals and products in 2014]. URL: [http://www.aurubisrus.ru/rus\\_non\\_ferrous\\_ores\\_market.html](http://www.aurubisrus.ru/rus_non_ferrous_ores_market.html) (accessed: 18.03.2015).
3. Kasikov A.G., Petrova A.M. Retsikling reniya iz otkhodov zharoprochnykh i spetsial'nykh splavov [Recycling of rhenium from waste heat-resistant and special alloys]. *Tekhnologiya metallov*. 2010. No. 2. P. 2—12.
4. Bez reniya rakety ne letayut [Without rhenium rocket not fly]. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20131111/00015.html> (accessed: 18.03.2015).
5. Lutz L.J., Parker S.A., Stephenson J.B. Recycling of contaminated superalloy scrap via electrochemical processing. *TMS Annual Meeting*. 1993. P. 1211—1220.
6. Ramachandra Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Vol. 7. Elsevier Science, 2006.
7. Palant A.A., Bryukvin V.A., Levin A.M., Levchuk O.M. Kompleksnaya elektrokhimicheskaya tekhnologiya pererabotki otkhodov zharoprochnykh nikelovykh splavov, soderzhashchikh renii, vol'fram, tantal, niobii i drugie tsennye metally [Integrated electrochemical technology waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium,

- tungsten, tantalum, niobium and other precious metals]. *Metally*. 2014. No. 1. P. 25–27.
8. *Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M., Palant A.V., Levin A.M.* Sposob elektrokhimicheskoi pererabotki metallicheskih otkhodov zharoprochnykh nikelovykh splavov, sodержashchikh renii [A method of electrochemical processing of metal waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium]: Pat. 2401312 (RF). 2010.
  9. *Stoller Viktor, Olbrich Armin, Meese-Marktscheffel Juliane, Mathy Wolfgang, Erb Michael, Nietfeld Georg, Gille Gerhard.* Process for electrochemical decomposition of superalloys: Pat. 10155791 (DE). 2003.
  10. *Krynitz Ulrich, Olbrich Armin, Kummer Wolfgang, Schloh Martin.* Method for the decomposition and recovery of metallic constituents from superalloys: Pat. 5776329 (USA). 1998.
  11. *Stoller Viktor, Olbrich Armin, Meese-Marktscheffel Juliane, Mathy Wolfgang, Erb Michael, Nietfeld Georg, Gille Gerhard.* Electrochemical dissolution process for disintegrating superalloy scraps: Pat. 1312686 (EP). 2008.
  12. *Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Jha M.K., Kim B.S.* Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. Iss. 14. P. 4671.
  13. *Shipachev V.A.* Nekotorye tekhnologicheskie priemy vydeleniya i ochistki reniya iz zharoprochnykh splavov [Some technological methods for isolation and purification of rhenium from superalloys]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2012. No. 20. P. 365–368.
  14. *Palant A.A., Bryukvin V.A., Levchuk O.M.* Kompleksnaya elektrokhimicheskaya pererabotka metallicheskih otkhodov reniisoderzhashchego zharoprochnogo nikelovogo splava v sernokislykh elektrolitakh [Integrated electrochemical processing of metal waste rhenium-containing heat-resistant nickel alloy in sulfuric acid electrolytes]. *Elektrometallurgiya*. 2010. No. 7. P. 29–33.
  15. *Petrova A.M., Kasikov A.G., Gromov P.B.* Izvlechenie reniya iz otkhodov slozhnolegirovannykh zharoprochnykh splavov na osnove nikelya [Extraction of rhenium from waste complexly superalloys based on nickel]. *Tsvetnye metally*. 2011. No. 11. P. 39–43.
  16. *Gaidarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Yu.I.* Sposob izmereniya potentsiala rabochego elektroda elektrokhimicheskoi yacheiki pod tokom [Method of measuring the potential of the working electrode of an electrochemical cell under a current]: Pat. 2106620 (RF). 1998.
  17. *Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M.* Metallurgiya reniya [Metallurgy of rhenium]. Moscow: Nauka, 2007.

## МИРОВОЙ И РОССИЙСКИЙ РЫНОК МЫШЬЯКА

© 2016 г. А.А. Гасанов, А.В. Наумов

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности АО «Гиредмет», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 26.10.15 г., доработана 27.11.15 г., подписана в печать 01.12.15 г.*

Представлен обзор современного состояния мирового и российского рынков мышьяка и его соединений, показаны перспективы отечественного рынка. Рассмотрена динамика мирового производства As и цен на него за последние годы. Оценена потребность в мышьяке и его соединениях в средне- и долгосрочной перспективе, проанализированы тенденции развития рынков. Дан обзор производителей этого металла и As-соединений. Особое внимание уделено рынку особо чистого мышьяка как исходного компонента для развивающегося рынка арсенида галлия, поэтому приведен краткий анализ современного состояния рынка GaAs и приборов на его основе. Рассмотрены современные методы глубокой очистки мышьяка, а также ситуация с выбросами мышьяка на отечественных предприятиях при обжиге и плавке сырья цветных металлов. Обсуждается проблема уничтожения запасов люизита, иприта и их смесей в России. Проанализированы предложения по использованию образовавшихся реакционных масс как нетрадиционного источника мышьяка.

**Ключевые слова:** мышьяк, соединения мышьяка, рынок, сырьевые резервы, выбросы мышьяка, особочистый мышьяк, арсенид галлия.

**Гасанов А.А.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., рук-ль отделения особо чистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет» (119017, г. Москва, Большой Толмачевский пер., д. 5, стр. 1). Тел.: (499) 788-99-64.  
E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

**Наумов А.В.** — ст. науч. сотр., аналитик-исследователь АО «Гиредмет». E-mail: naumov\_arkadii@mail.ru.

**Для цитирования:** Гасанов А.А., Наумов А.В. Мировой и российский рынок мышьяка // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 24–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-24-34.

*Gasanov A.A., Naumov A.V.*

### World and Russian arsenic markets

The paper reviews the current state of world and Russian markets of arsenic and its compounds, and shows prospects of the domestic market. The paper considers dynamics of world production of As and its prices over the last years. It assesses the need for arsenic and its compounds in the medium and long term, and analyzes trends of market development. The paper reviews manufacturers of this metal and As-compounds. Particular attention is paid to the market of high purity arsenic as a primary component for the growing market of gallium arsenide, for which purpose the paper provides a brief analysis of the current state of GaAs and GaAs-based devices market. It considers modern methods of deep arsenic purification, as well as the situation with arsenic emissions during roasting and smelting of non-ferrous metal raw materials in domestic enterprises. The paper discusses a problem of destruction of lewisite, mustard gas, and their mixture stockpiles in Russia. It analyzes proposals on the use of resulting reaction masses as an unconventional source of arsenic.

**Keywords:** arsenic, arsenic compounds, market, raw materials reserves, arsenic emissions, high purity arsenic, gallium arsenide.

**Gasanov A.A.** — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher, head of the Department of high-purity substances, rare and rare metals, Federal State Research and Design Institute of Rare Metals Industry JSC «Giredmet» (119017, Russia, Moscow, B. Tolmachevskii per., 5/1). E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

**Naumov A.V.** — senior researcher, analyst-researcher, JSC «Giredmet». E-mail: naumov\_arkadii@mail.ru.

**Citation:** Gasanov A.A., Naumov A.V. Mirovoi i rossiiskii rynek mysh'yaka. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 5. P. 24–34. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-24-34.

## Введение

Мышьяк — рассеянный элемент, его содержание в земной коре составляет  $1,7 \cdot 10^{-4}$  мас.% (в 50 раз больше, чем селена), может встречаться в самородном состоянии. Он активно взаимодействует с серой, селеном, теллуром и большим числом других

элементов, что существенно затрудняет его получение и очистку. С алюминием, галлием и индием мышьяк образует арсениды, имеющие большое практическое значение как полупроводниковые материалы.

Известно около 200 мышьяксо­дер­жащих ми­не­ралов. Ми­не­рал про­мы­ш­лен­но­го зна­че­ния — ар­се­но­пи­рит, или мышьяко­вый кол­че­дан ( $\text{FeAsS}$  или  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ ), та­же до­бы­ва­ют мышьяко­ви­стый кол­че­дан — лел­лин­гит ( $\text{FeAs}_2$ ). Вос­тре­бо­ва­ны в про­мы­ш­лен­но­сти та­же ау­ри­пи­гмент ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) и ре­аль­гар ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ). Боль­шие за­па­сы мышьяка со­средо­то­че­ны в ме­сто­ро­ж­де­ни­ях ме­д­ных и цин­ко­во-свин­цо­вых руд раз­лич­ных ре­ги­о­нов, а та­же в ме­сто­ро­ж­де­ни­ях серебра, никеля и зо­ло­та. Кро­ме то­го, мышьяк встре­ча­ет­ся в уг­лях и глинах. Не­по­сред­ст­вен­ное по­лу­че­ние мышьяка из руд пе­ре­чис­лен­ных ме­тал­лов эконо­ми­че­ски не­це­ле­со­об­раз­но. По­это­му его из­вле­че­ние ор­га­ни­зу­ет­ся как по­пут­ное про­из­вод­ство при раз­ра­бот­ке пре­иму­ще­ст­вен­но ме­д­ных или свин­цо­вых ме­сто­ро­ж­де­ний [1].

Мышьяк и его со­еди­не­ния на­хо­дят при­ме­не­ние в сель­ском хо­зяй­стве, про­мы­ш­лен­но­сти и тех­ни­ке, од­на­ко токсичность мышьяк­со­дер­жа­щих ма­те­ри­алов и уже­сто­че­ние эко­ло­гиче­ских тре­бо­ва­ний за­труд­ня­ют их ис­поль­зо­ва­ние. На­про­тив, по­треб­ле­ние вы­со­ко­чи­стых мышьяко­вых про­дук­тов ( $\text{GaAs}$ ) раз­ви­ва­ет­ся ве­с­ь­ма ди­на­ми­че­ски [2].

### Мировые запасы мышьяка и источники его получения

Ми­ро­вые за­па­сы мышьяка оце­ни­ва­ют­ся по ме­д­ным и свин­цо­вым ме­сто­ро­ж­де­ни­ям при­мер­но в 11 млн т, а из­вле­ка­е­мые ре­зер­вы — в 1 млн т [3]. Мышьяк по­лу­ча­ют как по­пут­ный про­дукт при пе­ре­ра­бот­ке кон­цен­тра­тов ме­ди, свинца, ко­баль­та, обо­ж­е­но­го ар­се­но­пи­рита, ре­аль­гара и ау­ри­пи­г­мен­та, а та­же при по­лу­че­нии фос­фа­тов. В Ки­тае, на се­ве­ре Пе­ру и Фи­липпинах ре­сур­сы это­го ме­тал­ла за­клю­че­ны в ре­аль­гаре и ау­ри­пи­г­мен­те, в Чи­ли — в ме­дно-зо­ло­тых рудах, в Ка­на­де — в зо­ло­то­но­сных рудах.

Поскольку нет де­фи­цита при­род­ных ре­сур­сов мышьяка, ре­ге­не­ра­ция его из скрапа не про­из­во­дит­ся. Све­де­ния о по­лу­че­нии это­го эле­мен­та из вто­рич­но­го сы­рья от­сут­ст­вуют, хо­тя есть упо­ми­на­ния о ре­ге­не­ра­ции «ма­лых ко­ли­че­ств» (без точ­ных цифр) чи­сто­го мышьяка при ре­цик­лин­ге ар­се­ни­да га­ллия ( $\text{GaAs}$ ) в США [3].

### Динамика производства мышьяка

В по­след­ние де­ся­ти­ле­тия ми­ро­вое про­из­вод­ство мышьяка ко­ле­ба­лось в зна­чи­тель­ных пре­де­лах: от 62—64 тыс. т в 1970 г. до 47 тыс. т в 1990 г.

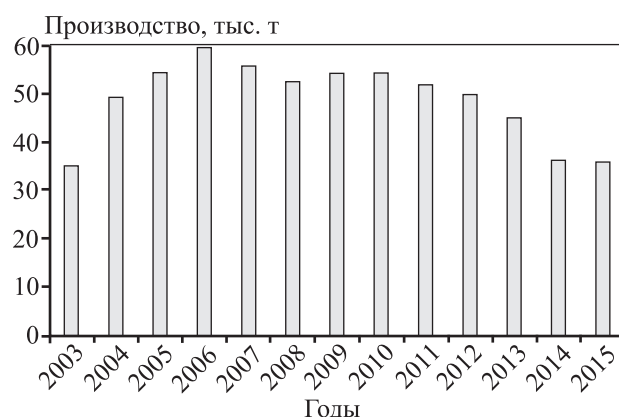


Рис. 1. Динамика мирового производства мышьяка (в пересчете на триоксид) в 2003–2015 гг. [4]

Спад был обусловлен сокращением объемов переработки ме­д­ных суль­фид­ных руд вследствие уже­сто­че­ния за­ко­но­да­тель­ства об ох­ра­не при­ро­ды в про­мы­ш­лен­но раз­ви­тых ста­нах. Так, аме­ри­кан­ская «Asarco» была вы­нуж­де­на за­крыть в 1985 г. ме­де­пла­ви­ль­ный за­вод в Facota Wasll, ко­то­рый был ос­нов­ным по­став­щи­ком мышьяко­вых ма­те­ри­алов в США, и с 1986 г. пе­рей­ти на пе­ре­ра­бот­ку им­порт­ных руд, в ос­нов­ном фи­липпинских. В 1991 г. пре­к­ра­ти­ли про­из­вод­ство ис­ход­но­го три­окси­да мышьяка чи­сто­той бо­лее 99 % в Шве­ции и Фин­ляндии из-за со­об­ра­же­ний эко­ло­гиче­ской бе­зо­пас­но­сти.

В на­ча­ле 2000-х го­дов про­из­вод­ство мышьяка пе­ре­ме­сти­лось в Чи­ли, Ки­тай, Ма­ро­кко, Фи­липпины. Под­сте­ги­ва­е­мое уве­личив­шим­ся спро­сом, оно на­ча­ло ра­сти (рис. 1), дос­тиг­нув в 2006 г. 60 тыс. т, а да­лее, на фоне на­сы­ще­ния спро­са, вновь ста­ло сни­жа­т­ся и упало до 36 тыс. т в 2014 г.

### Способы производства мышьяка и основные страны-производители

При по­лу­че­нии мышьяка и его со­еди­не­ний ис­поль­зуют­ся тра­ди­ци­он­ные тех­но­ло­гиче­ские схе­мы [1]. При об­жи­ге и пла­вке ме­д­ных кон­цен­тра­тов мышьяк воз­го­ня­ет­ся и оса­ж­да­ет­ся на спе­ци­аль­ных пы­ле­вых филь­трах. По­лу­чен­ные пы­ли под­вер­га­ют­ся ги­дро­ме­тал­лур­гиче­ско­му вы­ше­ла­чи­ва­нию с по­следую­щей кри­стал­ли­за­цией мышьяко­ви­сто­го ан­гид­ри­да  $\text{As}_2\text{O}_3$ , из ко­то­ро­го про­из­во­дят ме­талл и дру­гие со­еди­не­ния мышьяка.

Дру­гим ви­дом сы­рья слу­жат анод­ные шламы, по­лу­ча­е­мые в про­цес­се элек­тро­ли­ти­че­ско­го ра­фи­ни­ро­ва­ния свинца. По­сле окис­ли­тель­ной пла­вки

и восстановления шламов образуется лигатура свинец—мышьяк—сурьма. Многостадийной вакуумной перегонкой затем получают металлический мышьяк.

До 1990 г. ведущими мировыми производителями исходных мышьяксодержащих материалов (триоксида и металла технической чистоты) в течение многих лет были Франция, Швеция и СССР. Меньшие объемы производства имели Бельгия, Мексика, Филиппины, Чили, Канада и другие страны. В настоящее время главными мировыми производителями мышьяка являются Китай, Марокко, Чили (рис. 2). На долю Китая приходится более половины всего произведенного в мире мышьяка — используются реальгарно-аурипиг-

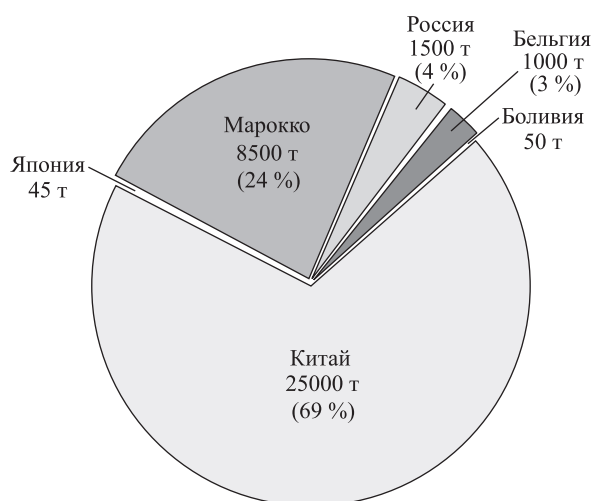
ментные руды. При этом вопросы захоронения образующихся As-содержащих отходов решаются путем возвращения их в места добычи в форме труднорастворимых соединений, не представляющих экологической угрозы [5, 6].

На территории стран СНГ месторождения мышьяка находятся в таких типах руд, как: реальгар-аурипигментовые (на Кавказе, в Якутии и Средней Азии), арсенопиритовые (на Кавказе), золотомышьяковые (на Урале, Чукотке, в Западной и Восточной Сибири), полиметаллическо-мышьяковые (в Казахстане, Забайкалье, Средней Азии). Содержание мышьяка в ряде месторождений России приведено в табл. 1.

Основными предприятиями, выпускавшими

Таблица 1  
Содержание мышьяка в ряде месторождений России [7]

| Месторождение          | Тип руды | Степень освоения            | Регион, область   | Предприятие, город                                           | As, %      |
|------------------------|----------|-----------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------|------------|
| Нежданнинское          | Au       | Подготавливаемое к освоению | Якутия            | ОАО «Южно-Верхоянская горнодобывающая компания», г. Якутск   | 1,72       |
| Кючус                  | Au       | Резервное                   | Якутия            |                                                              | 1,7        |
| Майское                | Au       | Разрабатываемое             | Чукотский АО      | ОАО «Полиметалл», г. Санкт-Петербург                         | 0,64–0,97  |
| Олимпиадинское         | Au       | Разрабатываемое             | Красноярский кр.  | ЗАО «Золотодобывающая компания «Полус», п. Северо-Енисейский | 0,3        |
| Джусинское             | Cu       | Разрабатываемое             | Оренбургская обл. | Русская медная компания, г. Екатеринбург                     | 0,25       |
| Узельгинское           | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Челябинская обл.  | ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)                                  | 0,21–0,39  |
| Котсельваара-Каммикиви | Cu–Ni    | Разрабатываемое             | Мурманская обл.   | Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)        | 0,18       |
| Приорское              | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Оренбургская обл. | Русская медная компания, г. Екатеринбург                     | 0,18       |
| Покровское             | Au       | Разрабатываемое             | Амурская обл.     | ГК «Петропавловск»                                           | 0,1        |
| Подольское             | Cu       | Резервное                   | Башкирия          |                                                              | 0,11–0,23  |
| Молодежное             | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Челябинская обл.  | ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)                                  | 0,1–0,3    |
| Учалинское             | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Башкирия          | ОАО «Учалинский ГОК» (УГМК)                                  | 0,1–0,2    |
| Гайское                | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Оренбургская обл. | ОАО «Гайский ГОК» (УГМК)                                     | 0,1–0,15   |
| Бургочанское           | Sn       | Резервное                   | Якутия            |                                                              | 0,08       |
| Заполярное             | Cu–Ni    | Разрабатываемое             | Мурманская обл.   | Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)        | 0,066      |
| Красногорское          | Pb–Zn    | Резервное                   | Приморский кр.    |                                                              | 0,06       |
| Ново-Шемурское         | Cu–Zn    | Разрабатываемое             | Свердловская обл. | ОАО «Святогор», г. Красноуральск (УГМК)                      | 0,035–0,05 |
| Семилетка              | Cu–Ni    | Разрабатываемое             | Мурманская обл.   | Кольская ГМК, г. Мончегорск (ОАО «Норильский никель»)        | 0,01       |



**Рис. 2.** Производство мышьяка в 2015 г. (в пересчете на триоксид) [3, 5]

В скобках указана доля в мировом производстве

мышьяковую продукцию в СССР, являлись Кочкарский обжиговый завод предприятия «Южуралзолото», Рачинский и Цанский горно-химические заводы производственного объединения «Грузгорнохимпром». Первый из них производил технический оксид мышьяка 2-го сорта с содержанием основного вещества не менее 92 % (ГОСТ 1973-77), а два последних — рафинированные продукты 2-го и 1-го сорта соответственно с содержанием основного вещества не менее 99,5 %. Общий объем выпуска доходил до 800 т/год, закрывая, в основном, потребности стекольной отрасли страны.

Рачинский горно-металлургический завод в Грузии (на основе Лухумского месторождения) был основным производителем высокочистого мышьяка, трихлорида мышьяка для микроэлектроники, ряда соединений для медицинских и других целей. Путем термического обжига сульфидные соединения переводили в триоксид мышьяка, затем гидрохлорировали концентрированной соляной кислотой до трихлорида мышьяка. Последний, после глубокой очистки, восстанавливали водородом высокой чистоты до металла, который отвечал требованиям к исходным материалам для электронной техники того времени. Разработка месторождения была связана со значительными техническими трудностями и экономически была весьма невыгодна. Поэтому в последние годы своего существования Рачинский завод закупал в качестве сырья технический мышьяк производства «Южуралзолото» (г. Пласт, Челябинская обл.).

В современной России наследником Кочкарского обжигового завода (после банкротства объединения «Южуралзолото» в 1998 г.) является ООО «Обжиговый завод» (г. Пласт) — единственное предприятие по производству технического мышьяка (триоксид  $As_2O_3$ , «белый мышьяк»). Изготавливаются лигатуры «медь—мышьяк» и «свинец—мышьяк». Сырьем являются концентраты Среднеуральского металлургического завода, Новосибирского оловянного комбината, Нежданинского ГОК (Якутия). В настоящее время завод находится на реконструкции.

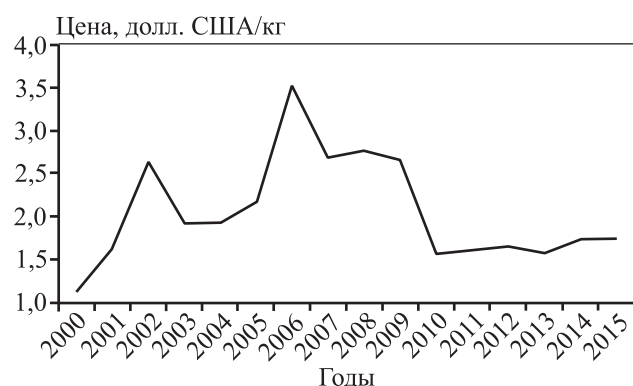
Также в России в АО «Уралэлектромедь» производится антисептик для защиты древесины марки БС (доля  $As_2O_3 \sim 20$  мас.%).

## Цены

Рынок соединений мышьяка можно разделить на 3 класса в зависимости от чистоты продукции:

1. Продукты технического качества — такие, как технический оксид мышьяка (III), мышьяковая кислота, сульфид мышьяка (III), — применяются в качестве пестицидов, дефолиантов, компонентов для обработки древесины и создания необрастающих красок для морских судов. Этот класс соединений мышьяка характеризуется ценой в пределах 2—3 долл. США/кг, малыми объемами рынка в России. Основным потребителем в данном сегменте являются фермерские хозяйства по всему миру. За последние годы спрос на соединения мышьяка резко упал.

2. Продукты «средней» чистоты — оксид мышьяка (III) класса 4N (99,99 мас.% основного вещества). Его стоимость ориентировочно составляет 40—50 долл./кг. Основными потребителями рафинированного оксида мышьяка являются производители оптического волокна. В России они представлены заводом ЗАО «Оптиковолоконные системы» (г. Саранск). Первоначальная мощность завода — 2,4 млн км телекоммуникационного волокна в год — позволяет обеспечить около 50 % потребности кабельных заводов страны. Этот рынок является растущим: во всем мире требуется ~320 млн км оптоволокна, спрос на которое с каждым годом увеличивается. Можно ожидать рост рынка рафинированного оксида мышьяка, пропорциональный увеличению производства оптического волокна (~10÷15 %/год), и поддержание действующих цен на него на стабильном уровне.



**Рис. 3.** Динамика цен на технический мышьяк (99 %) в США [4, 5]

3. Продукты высокой чистоты для нужд полупроводниковой промышленности — элементный мышьяк чистоты 6N и 7N и получаемый из него полупроводниковый арсенид галлия. Подробнее этот сектор рынка будет рассмотрен ниже. Особо чистый мышьяк 6N может стоить ~330 долл./кг, а цена мышьяка  $\geq 7N$ , используемого для эпитаксии, может достигать 2000 долл./кг для кристаллов большого диаметра (30 мм). Однако доля потребления такого мышьяка крайне незначительна [4, 5].

Динамика цен на технический мышьяк в США в 2000—2015 гг. приведена на рис. 3.

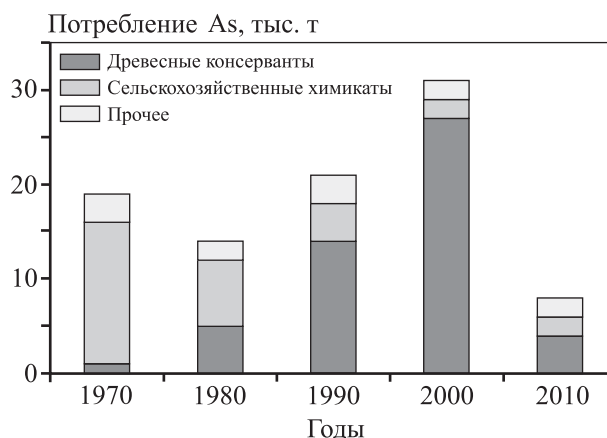
## Области потребления мышьяка и его соединений

До середины XX в. мышьяк и его соединения использовались в основном в производстве стекла. Затем доминирующей сферой потребления становится сельское хозяйство. С середины 1970-х годов повышается спрос на предохранители древесины, и начиная с 1985 г. и по настоящее время эта область применения мышьяковистых соединений занимает первое место. В долгосрочной перспективе на уровень спроса на мышьяк (главным образом в форме триоксида) будет оказывать давление ужесточение экологического контроля.

**Защита древесины.** Соединения мышьяка используют для предотвращения гниения в таких сферах применения, как строительные материалы, коммунальные сооружения, судоходство. В состав предохранителей древесины входят мышьяковистая кислота и двузамещенный арсенат натрия. Наиболее популярные до недавнего времени медно-хромо-мышьяковые консерванты марки ССА, содержащие мышьяк в менее токсичной пента-

лентной форме, взаимодействуют с деревом с образованием прочного долговременного покрытия. После пропитки и просушивания лесоматериалы, обработанные ССА, не токсичны, однако при сгорании или воздействии агрессивных сред они могут выделять вредные соединения мышьяка. Поэтому в настоящее время для обработки древесины все больше применяются альтернативные материалы, расширяется также использование упрочненных и пластифицированных древесных продуктов. В США с 2003 г. прекращено применение ССА для обработки древесины, предназначенной для настила полов и наружной облицовки жилых зданий, в результате к концу 2014 г. импорт триоксида мышьяка в страну, в основном из Китая, снизился до 5,3 тыс. т. Лесоматериалы, используемые для строительства нежилых зданий в США, еще разрешается обрабатывать с помощью ССА [8, 9]. В 2006 г. на территории Европейского союза была принята Директива о биоцидах, которая ввела ограничения на применение антисептиков на основе мышьяка. В настоящее время антисептики группы ССА запрещены к использованию в странах Евросоюза, а также Канаде, Австралии, Японии и ряде других стран. Динамика потребления мышьяка в США за последние 40 лет показана на рис. 4. Видно, как резко сократилось в этой стране потребление мышьяка в 2000-х годах, при том что в предыдущем десятилетии оно составляло более половины от всего мирового — США были основным драйвером роста спроса [7, 8].

В России производителем антисептика для защиты древесины марки БС (ТУ 2157-107-00194429-2003, доля  $As_2O_3$  ~20 мас.%) является АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.),



**Рис. 4.** Изменение структуры применения мышьяка в США 1970—2010 гг. [8]

входящее в холдинг УГМК. Антисептик производят из медно-мышьяковистых кеков, объем производства составляет 50—60 т/год.

**Сельское хозяйство.** Издавна соединения мышьяка применялись в этой области для защиты растений от вредных насекомых (инсектициды), заболеваний (фунгициды) и сорняков (гербициды). К сельскохозяйственным препаратам относятся триоксид мышьяка, двузамещенный арсенит натрия ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$ ), двузамещенный арсенит кальция ( $\text{Ca}_2\text{HAsO}_3$ ) и др. [9]. В связи с развитием производства органических пестицидов и ужесточением требований охраны окружающей среды, начиная с конца 1970-х годов использование мышьяковистых препаратов в сельском хозяйстве сократилось с 45000 до 300 т/год.

**Производство стекла.** Традиционно соединения мышьяка использовались в производстве прессованного стекла, а также стеклокерамики. Добавка триоксида мышьяка позволяет устранить образование воздушных пузырьков в стекле при его изготовлении. Кроме того, триоксид мышьяка служит обесцвечивающим реагентом. Сульфид мышьяка применялся для получения стекла красного цвета. Однако ужесточение экологических требований привело к сокращению потребления соединений мышьяка. В производстве стекла вероятный спрос с 2000 г. составляет 300—600 т/год.

**Другие области применения.** Соединения мышьяка потребляются также в производстве удобрений, пиротехнических изделий. Металлический мышьяк используется как компонент антифрикционных сплавов для подшипников, для упрочнения свинцовых сеток в свинцово-кислых аккумуляторных батареях и ряде других сфер.

Высокочистый мышьяк ( $\geq 99,9999\%$ ) применяется в электронной промышленности в производстве GaAs-полупроводников, которые используются в телекоммуникациях, солнечных элементах и др. Он является составной частью целого ряда соединений, применяемых в полупроводниковой технике (GaAs, InAs, GaInAs, GaAlAs, GaAsInSb), нелинейной оптике ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{AsSe}$ ), волоконной оптике, акустооптике, ИК-оптике, голографии ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdAs}_2$ ,  $\text{HgAs}_4\text{S}_7$ ) и др. Мировую потребность в высокочистом мышьяке 6N для производства арсенида галлия можно оценить (исходя из известной потребности в галлии) в 200—300 т/год [2, 8], а в высокочистом мышьяке  $\geq 7\text{N}$  для производства соединений, используемых для эпитаксии, — в 80—100 т/год [2].

Далее рассмотрен отдельно рынок приборов на основе GaAs, по состоянию которого можно делать выводы о перспективах развития рынка особо чистого мышьяка.

## Арсенид галлия как основной потребитель высокочистого мышьяка

В середине 60-х годов XX в. начались исследования свойств GaAs, которые завершились разработкой интегральных схем (ИС) высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и суперкомпьютерах. Следующим толчком стало появление светодиодов (СД) для различных применений, далее последовали ИС для систем обработки и передачи данных по волоконно-оптическим линиям связи, увеличилось число коммерческих космических спутников связи, для которых требовалось бортовое питание на основе солнечных батарей из GaAs. Одним из наиболее быстро растущих сегментов рынка полупроводников стал рынок микроэлектроники сверхвысоких частот (СВЧ) — чипов GaAs для мобильной телефонии. В последнее десятилетие рынок мобильной связи демонстрирует стремительный рост. Количество пользователей сотовых сетей и беспроводного Интернета увеличивается по экспоненциальному закону. Кроме того, множится разнообразие предоставляемых услуг, расширяются зоны покрытия сетей, повышаются скорости передачи данных. В настоящее время количество абонентов сетей 3G и 4G уже исчисляется сотнями миллионов.

Основные типы приборов на основе GaAs (см. табл. 2) имеют необычайно широкий спектр применений [10, 11].

Количество приборов в мире на основе арсенида галлия с каждым годом непрерывно растет (рис. 5) [10, 11].

Более 95 % объема монокристаллов GaAs составляют два типа материалов — полуизолирующий GaAs с удельным электрическим сопротивлением  $>10^7$  Ом·см, используемый при производстве высокочастотных ИС, и сильно легированный кремнием ( $10^{17}$ — $10^{18}$  см $^{-2}$ ) GaAs, применяемый при изготовлении светодиодов и лазеров. Фактически это два независимых рынка, ведущих себя по-разному. В последнее время доля легированного GaAs повышается (рис. 6).

Из вышеизложенного следует, что прогноз развития рынка GaAs достаточно благоприятен, а зна-

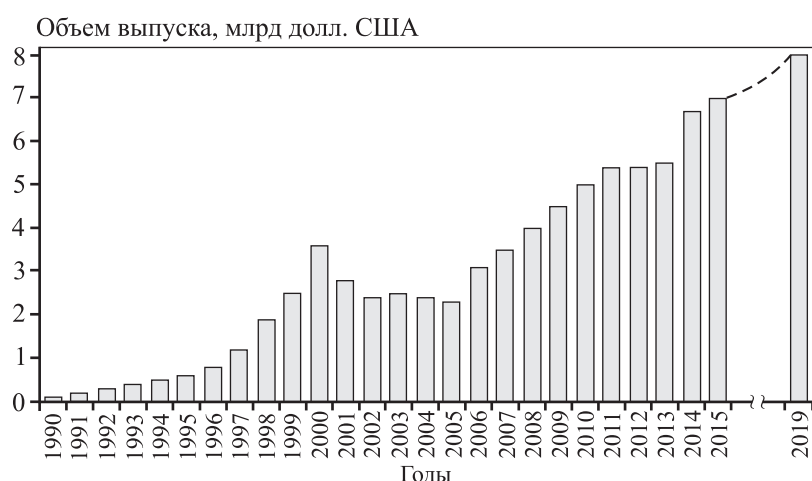


Рис. 5. Динамика и прогноз развития мирового рынка приборов на основе GaAs [10]

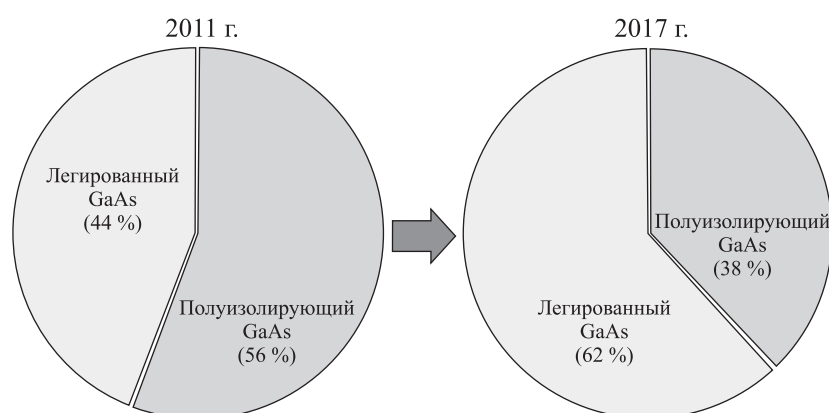


Рис. 6. Рынки полуизолирующего GaAs и легированного GaAs в 2011 и 2017 гг. [11]

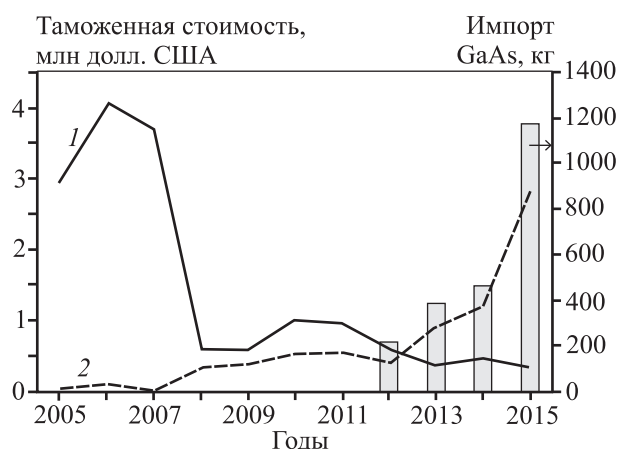
Таблица 2

Основные типы приборов на основе GaAs

| Приборы                                  | Структура                                                           | Назначение                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Светодиоды от ИК-до УФ-области           | Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на GaAs               | СД стандартной яркости – для индикаторов, цифровых дисплеев и ИК-излучателей<br>СД повышенной яркости – для подсветок, иллюминации, сигнальных устройств, указателей, автомобильных огней |
| Лазерные диоды                           | Основа – GaAlAs и InGaAsP                                           | Для устройств записи и считывания CD и DVD-дисков, в телекоммуникационных приборах, волоконно-оптических линиях связи, медицине, принтерах, для накачки твердотельных лазеров             |
| Солнечные батареи                        | Эпитаксиальные слои легированного GaInAs или AlGaInP на Ge-подложке | Для бортовых источников питания космических аппаратов ввиду существенно более высокого КПД и радиационной стойкости, для наземных батарей такого же типа                                  |
| Аналоговые и цифровые интегральные схемы | Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на GaAs            | Высокоскоростные логические блоки, коммуникационные блоки для телекоммуникационных систем, усилители мощности для мобильных телефонов                                                     |

чит, и перспективы роста потребности в особо чистом мышьяке существуют. Однако необходимо подчеркнуть, что, несмотря на высокие финансовые показатели рынка арсенида галлия (рынок подложек GaAs к 2017 г., как ожидается, составит 3,6 млн кв. дюймов, или 650 млн долл.), в физических показателях мировой рынок особо чистого мышьяка останется достаточно малым по мировым меркам. Как уже отмечалось, косвенно, но достаточно точно его можно оценить по объему потребляемого галлия в 200—300 т/год. Для России эта цифра составит, видимо, до 5 т/год, даже при полном замещении импорта и выполнении программ развития отечественной СВЧ-микроэлектроники.

Следует отметить, что в настоящее время в России практически нет производства как полуизолирующего GaAs для СВЧ-применений, так и легированного GaAs для оптоэлектронных назначений (лабораторные производства существуют в АО «Гиредмет» (Москва) и в Зеленограде). Потреб-



**Рис. 7.** Динамика экспорта (1) и импорта (2) кристаллов и пластин GaAs в России  
По данным Федеральной таможенной службы РФ

ности покрываются за счет импорта. Поэтому сегодня общее состояние промышленного выращивания монокристаллов GaAs в нашей стране оценивается многими как близкое к «точке невозврата». Это необходимо учитывать при анализе любых планов развития производства особо чистого мышьяка. Сказанное иллюстрирует рис. 7, на котором показана динамика экспорта и импорта кристаллов и пластин GaAs в России. Видно, что экспорт GaAs из РФ уменьшается с 2006 г., а импорт GaAs в РФ растет. При этом абсолютные цифры поставок превысили 1000 кг/год.

## Основные методы глубокой очистки мышьяка

Самые большие трудности в получении вышеперечисленных соединений нужного качества приходится, как правило, на мышьяк. Можно сказать, что его глубокая очистка в значительной мере определяет качество получаемых электронных материалов [12–16]. Требования к чистоте мышьяка зависят от его применения и для разных случаев могут существенно различаться. Так, в производстве полуизолирующего нелегированного арсенида галлия особо жесткие ограничения накладываются на содержания Zn, элементов IV группы, Si, С. Особенно это касается серы. Она сопутствует мышьяку генетически, начиная от руды, и, являясь мелким донором, резко ухудшает электрофизические параметры GaAs. В то же время требования к концентрациям Al, In, Сг, О не столь критичны. С другой стороны, в мышьяке, используемом для получения оптических материалов на основе

$\text{As}_2\text{Se}_3$ , примеси элементов VI группы не являются вредными. Наиболее распространенные методы получения мышьяка высокой чистоты основаны на предварительной очистке таких соединений, как  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ , с последующим превращением их в элементарный мышьяк.

Очистка  $\text{As}_2\text{O}_3$  производится химическими методами с последующим восстановлением до элементарного мышьяка активированным углем (например, марки БАУА, ТУ 6-16-2588-82). В настоящее время эти способы почти не применяются.

«Гидридная» схема включает в себя синтез арсина, его очистку, восстановление (или разложение) до элементарного мышьяка, дополнительную очистку восстановленного мышьяка. Для очистки арсина используются следующие методы: сорбция, химико-термическая обработка, фильтрация, медленная дистилляция, ректификация. Недостатки гидридной технологии обусловлены высокой токсичностью и взрыво-пожароопасностью  $\text{AsH}_3$ .

Получение высокочистого мышьяка по хлоридной технологии в настоящее время наиболее распространено. Исходный  $\text{AsCl}_3$  синтезируют хлорированием технического мышьяка хлором или растворением  $\text{As}_2\text{O}_3$  в соляной кислоте. Оптимальная схема очистки  $\text{AsCl}_3$  включает в себя: термообработку паров (при 900–950 °С) для очистки от большинства примесей органических веществ, сорбцию примесей на угле БАУА и двухстадийную эффективную ректификацию. Восстановление мышьяка из трихлорида осуществляется водородом. Процесс проходит с высокой скоростью и высоким выходом (~95 %) при  $t = 850\div 900$  °С и умеренном избытке водорода. Конденсат мышьяка затем дополнительно пересублимируют в вакууме. Хлоридная технология широко применяется в промышленном масштабе.

Для очистки мышьяка используется и сублимационный метод. Его осуществляют в вакууме или в токе водорода. Предложены различные варианты процесса, например многократная сублимация в многосекционной ампуле. Однако сублимационный способ не обеспечивает необходимой глубины очистки. Применение многократной сублимации также не приносит желаемых результатов. Даже в 70-е годы XX в. качество мышьяка производства Рачинского ГХЗ не удовлетворяло требованиям предприятий, использовавших его для изготовления полупроводниковых изделий класса  $\text{A}_{III}\text{B}_V$ . Поэтому такие организации, как НИИМВ (г. Зеленоград), ВНИИМЭТ (г. Калуга) и др., создавали

собственные участки для финишной очистки исходных соединений мышьяка.

С ростом требований к арсениду галлия и твердым растворам на его основе было необходимо дальнейшее повышение качества металла, которое не могло быть обеспечено традиционными технологиями. Стали востребованы такие, например, процессы очистки, как направленная кристаллизация мышьяка под высоким давлением. Хотя этот метод был предложен сравнительно давно, лишь в самое последнее время началось его практическое освоение [15]. Так, в институте «Гиредмет» (г. Москва) была разработана технология обработки, состоящая из «сублимационной» и «кристаллизационной» частей. Сублимационный процесс включает использование активных добавок (коллекторов примесей) и фильтрацию паров и позволяет из мышьяка технической чистоты получать продукт чистотой 6–7 N. Чистота же мышьяка, получаемого по кристаллизационной технологии и названного разработчиками «Super Ars», превосходит чистоту продуктов многих зарубежных марок. К преимуществам описанной технологии очистки относится также то, что мышьяк получают в виде моно- или крупнокристаллических слитков. Такой материал обладает высокой устойчивостью к воздействию внешней среды (в частности, скорость его окисления на несколько порядков ниже по сравнению с обычными формами мышьяка — сублимационными друзьями), а также повышенной безопасностью в хранении и работе с ним. Мышьяк в такой форме особенно удобен для применения его в качестве источника в молекулярно-лучевой эпитаксии [15–17].

Производителями высокочистого мышьяка являются компании «Furukawa» (Япония) — 50 % мирового рынка, «PPM Pure Materials GmbH» (Германия), «China Rare Metal Materials Co.» и «Siepuan Western Minmetals Co.» (Китай), «Espil Metals» (США), АО «Гиредмет» (Россия).

## Особенности ситуации с мышьяком в России

После подписания Россией Международной конвенции по уничтожению запасов имеющегося химического оружия (1993 г.) были начаты работы по созданию соответствующих объектов по уничтожению, в частности, мышьяксоодержащего химического оружия в местах его хранения. Составной частью одного из таких объектов является

завод по уничтожению запасов люизита, иприта и их смесей в пос. Горный (Саратовская обл.). Было разработано несколько методов переработки этих материалов в различные виды товарной продукции — триоксид и трихлорид мышьяка, элементарный мышьяк. Несмотря на очевидные преимущества методов прямого перевода мышьяка из люизита в элементарные формы путем газофазного гидрогенолиза или аммонолиза [12–14], была принята технология детоксикации путем щелочного гидролиза. Предприятие «Горный» 3 года (2002–2005 гг.) работало на уничтожение запасов химического оружия — люизит был переработан в форму натриевых солей мышьяковой и мышьяковистой кислот. Затем в течение 10 лет на заводе перерабатывались реакционные массы, обеззараживались и утилизировались отходы. Однако до настоящего времени не решен главный вопрос — переработка 12,5 тыс. т реакционных масс после детоксикации люизита, в которых содержится арсенит натрия гидролизный (смесь солей арсенита и хлорида натрия). С учетом специфики объекта, а также отсутствия в России промышленного выпуска особо чистых соединений мышьяка наиболее разумным представляется перепрофилирование завода в специализированное предприятие по получению продукции на основе мышьяка. Так, в конце 2014 г. Саратовский НИТЦ «Экохим» сумел получить на заводе «Горный» рафинированный оксид мышьяка. В течение ряда лет рассматриваются различные предложения по переработке находящегося в этих отходах люизита с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность. Эти предложения, как правило, экономически и технологически недостаточно обоснованы.

В то же время в отходах руд цветных металлов концентрируется большое количество мышьяка, который по мере окисления и перехода в растворимые формы является источником больших экологических проблем для ряда регионов, в частности Челябинского, Иркутского и др. В отечественном медном и медно-цинковом сырье содержание мышьяка составляет до 0,3 %. Из-за больших объемов переработки количество мышьяка, поступающего на медеплавильные заводы России, значительно. По оценкам [7], оно ежегодно составляет около 1500–2000 т. Помимо мышьяка в выбросах, опасность для человека представляет техногенный мышьяк в виде его соединений в хвостохранилищах обогатительных фабрик и отходах металлур-

гического производства. В частности, Новосибирский оловянный комбинат складировает (~ 6 тыс. м<sup>3</sup>) мышьяковистый кек от переработки оловянных концентратов, причем обустройство полигона не соответствует современным требованиям.

## Заключение

Наряду с необходимостью организации постоянного мониторинга в России окружающей среды на содержание мышьяка в атмосфере, воде и почвах, одной из главных проблем являются разработка и реализация эффективных технологий газоочистки. Необходимо также внедрение комплексных технологий переработки сырья с переводом мышьяка в малотоксичные продукты и их последующим безопасным захоронением.

Что касается использования реакционных масс отходов переработки люизита и других опасных веществ с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность, то очевидно, что проблема сырьевых источников для получения высокочистого мышьяка и его соединений в практически любых требуемых количествах в России не является актуальной, а требует лишь технико-экономического обоснования с точки зрения возможности полноты выделения и минимизации количества отходов высокого класса опасности. Центр тяжести проблемы отходов переработки люизита в ближайшей перспективе, как нам представляется, должен быть перенесен на вопросы безопасного хранения.

На данный момент российский рынок специальных материалов (As, GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного локального производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. В то же время существует понимание, что для создания материалов современной электронной компонентной базы требуется развивать производство особо чистых соединений [18].

Мировой же рынок особо чистого мышьяка характеризуется превышением предложения над спросом, а его основные игроки имеют возможность широкого ценового маневра. В средне- и долгосрочной перспективах для мышьяка не просматривается появление новых областей массового применения, которые существенно повлияли бы на спрос. Солнечная энергетика, космическая и

наземная, на базе многокаскадных солнечных элементов на основе GaAs, безусловно, будет развиваться [19]. Однако даже самые оптимистичные прогнозы развития этого сегмента солнечной энергетики не позволяют надеяться на существенный рост потребления мышьяка в физическом исчислении.

*Авторы выражают признательность проф. Е.Е. Гринбергу и И.М. Петрову за помощь в написании настоящей статьи и плодотворные дискуссии.*

## Литература

1. Зырин Н.Г. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1985.
2. Наумов А.В. О современном состоянии мирового рынка галлия // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 2. С. 59—64.
3. US Geological Survey Publications. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (дата обращения: 21.09.2015).
4. Metal Pages. URL: <http://www.metal-pages.com> (дата обращения: 21.09.2015).
5. Historical statistics for mineral commodities in the United States // US Geological Survey. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
6. Bulletin bureau mines US department of commerce. URL: <http://www.commerce.gov/> (дата обращения: 21.09.2015).
7. Петров И.М., Вольфсон И.Ф., Петрова А.И. Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияние на состояние окружающей среды // Эколог. вестн. России. 2014. No. 12. С. 44-49.
8. Bedinger G.M. Arsenic-2013 // U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (дата обращения: 21.09.2015).
9. Crowson P.C.F. Minerals handbook 2000-01: Statistics and analyses of the world's minerals industry. Edenbridge, Kent, UK: Mining Journal Books Ltd, 2001.
10. GaAs wafer market to exceed \$650 m by 2017 // Semiconductor today. 2012. Vol. 7. No. 3. P. 100—101.
11. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: <http://www.strategyanalytics.com> (дата обращения: 21.09.2015).
12. Гринберг Е.Е., Диогидзе О.Ш., Левин Ю.И., Рябцева М.В., Басистов Е.А. Некоторые аспекты сублимационной очистки мышьяка // Georg. Eng. News. 2002. No. 3. С. 124—130.
13. Федоров В.А., Пашилкин А.С., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е. Физико-химические основы получения высокочи-

- стого мышьяка из сульфидных руд // Высокочистые вещества. 1991. No. 5. С. 7—30.
14. Федоров В.А., Ефремов А.А., Гринберг Е.Е., Жуков Э.Г., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А., Потепалов В.П., Холстов В.И. Проблемы получения мышьяка и его соединений особой чистоты на основе люизита // Росс. хим. журн. 1994. Т. 38. No. 2. С. 25—29.
15. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов А.А., Третьякова К.В. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества. 1993. No. 4. С. 62—74.
16. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. No. 2. P. 335—357.
17. Фролов И.А., Кулаков С.И., Якуш Г.М. Восстановление хлоридов элементов тетрагидроборатом натрия // Журн. прикл. химии. 1957. Т. 50. No. 11. С. 2561—2562.
18. Ради российской электроники разовьют производство мышьяка. URL: <http://www.business-vector.info/?p=28933#respond> (дата обращения: 21.09.2015).
19. Об одном из способов борьбы с всемирным потеплением. URL: <http://www.energoser18.ru/ru/resource/66-solar-energy/254-on-one-of-the-ways-to-fight-global-warming.html> (дата обращения: 21.09.2015).
8. Bedinger G.M. Arsenic-2013. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (accessed: 21.09.2015).
9. Crowson P.C.F. Minerals handbook 2000-01: Statistics and analyses of the world's minerals industry. Edenbridge, Kent, UK: Mining Journal Books Ltd, 2001
10. GaAs wafer market to exceed \$650 m by 2017. *Semiconductor today*. 2012. Vol. 7. No. 3. P. 100—101.
11. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012—2017. URL: <http://www.strategyanalytics.com> (accessed: 21.09.2015).
12. Grinberg E.E., Diogidze O.Sh., Levin Ju.I., Ryabtseva M.V., Basistov E.A. Nekotorye aspekty sublimatsionnoi ochistki mysh'yaka [Some aspects of sublimation purification of As]. *Georg. Eng. News*. 2002. No. 3. P. 124—130.
13. Fedorov V.A., Pashinkin A.S., Efremov A.A., Grinberg E.E. Fiziko-khimicheskie osnovy polucheniya vysokochistogo mysh'yaka iz sul'fidnykh rud [Physical and chemical bases of receiving high-pure arsenic from sulphidic ores]. *Vysokochistye veshchestva*. 1991. No. 5. P. 7—30.
14. Fedorov V.A., Efremov A.A., Grinberg E.E., Zhukov E.G., Baranov Ju.I., Kuznetsov B.A., Potepalov V.P., Holstov V.I. Problemy polucheniya mysh'yaka i ego soedinenii osobo chistoty na osnove lyuizita [Problems of producing of arsenic and its compounds of high purity on the basis of a lewisite] *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 1994. Vol. 38. No. 2. P. 25—29.
15. Nisel'son L.A., Yaroshevskii A.G., Gasanov A.A., Tret'yakova K.V. Glubokaya ochistka mysh'yaka [Deep purification of arsenic]. *Vysokochistye veshchestva*. 1993. No. 4. P. 62—74.
16. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate. *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. No. 2. P. 335—357.
17. Frolov I.A., Kulakov S.I., Yakush G.M. Vosstanovlenie khloridov elementov tetragidrobortom natriya [Reduction of chlorides of elements by sodium tetragidrobortat]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1957. Vol. 50. No. 11. P. 2561—2562.
18. Radi rossiiskoi elektroniki razov'yut proizvodstvo mysh'yaka [For the sake of the Russian electronics will develop production of arsenic]. URL: <http://www.business-vector.info/?p=28933#respond> (accessed: 21.09.2015).
19. Ob odnom iz sposobov bor'by s vseмирnym potepleniem [About one of ways of fight against the world warming]. URL: <http://www.energoser18.ru/ru/resource/66-solar-energy/254-on-one-of-the-ways-to-fight-global-warming.html> (accessed: 21.09.2015).

## References

1. Zyrin N.G. Khimiya tyazhelykh metallov, mysh'yaka i molibdena v pochvakh [Chemistry of heavy metals, arsenic and molybdenum in soils]. Moscow: Izd-vo MGU, 1985.
2. Naumov A.V. O sovremennom sostoyanii mirovogo rynka galliya [Modern status of the world gallium market]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2014. No. 2. P. 59—64.
3. US Geological Survey Publications. URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/> (accessed: 21.09.2015).
4. Metal Pages. URL: <http://www.metal-pages.com> (accessed: 21.09.2015).
5. Historical statistics for mineral commodities in the United States. US Geological Survey. Open File Report OF-01-006, vers. 6.4. 2003.
6. Bulletin bureau mines US department of commerce. URL: <http://www.commerce.gov/> (accessed: 21.09.2015).
7. Petrov I.M., Vol'fon I.F., Petrova A.I. Vybrosty mysh'yaka metallurgicheskimi zavodami Rossii i ikh vliyanie na sostoyanie okruzhayushchei sredy [Arsenic emissions by non-ferrous works of Russia and their influence on a state of environment]. *Ekologicheskii vestnik Rossii*. 2014. No. 12. P. 44—49.

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ (III) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ОЛОВА (II)

© 2016 г. А.А. Сусоева, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет) (СПбГТИ (ТУ))

Представительство в России компании «Purolite Ltd.», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 03.04.15 г., доработана 20.05.15 г., подписана в печать 25.05.15 г.*

Изучено влияние добавок хлорида олова (II) на сорбцию родия (III) на ионите с изотиомочевинными функциональными группами Purolite S920, слабоосновном анионите Purolite S985 и сильноосновном анионите Purolite A500. Установлено, что введение  $\text{SnCl}_2$  приводит к существенному повышению селективности всех опробованных ионитов к Rh(III) и скорости сорбции Rh(III) на ионитах S985 и S920. Определена оптимальная дозировка  $\text{SnCl}_2$  (0,01 моль/л), при которой коэффициенты распределения Rh(III) при сорбции на всех опробованных ионитах достигают максимальных значений. Показано, что в процессе пропускания многокомпонентного хлоридного раствора состава, г/л: 0,2 Rh(III); 72,9 HCl; 53,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2,7 Al(III); 1,23 Fe(III); 5,9 Sn(IV) – с добавкой  $\text{SnCl}_2$  через ионит с изотиомочевинными функциональными группами Purolite S920 достигается практически количественное извлечение Rh(III). Десорбция Rh(III) из насыщенного ионита Purolite S920 подкисленным раствором тиомочевины протекает не полно, не более чем на 60 %.

**Ключевые слова:** родий (III), хлорид олова (II), растворы, извлечение, сорбция, десорбция, иониты, селективность, кинетика.

**Сусоева А.А.** — студентка-дипломница кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). E-mail: nuse4ka1211@yandex.ru.

**Блохин А.А.** — докт. техн. наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе СПбГТИ (ТУ). E-mail: blokhin@list.ru.

**Мурашкин Ю.В.** — канд. хим. наук, доцент этой кафедры. E-mail: murashkin-1@mail.ru.

**Михайленко М.А.** — канд. хим. наук, рук-ль направления гидрометаллургии представительства в России компании «Purolite Ltd.» (113096, г. Москва, Люсиновская ул., 36). E-mail: purolite\_mm@co.ru.

**Для цитирования:** Сусоева А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Сорбционное извлечение родия (III) из многокомпонентных хлоридных растворов в присутствии хлорида олова (II) // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 35–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-35-41.

*Susoyeva A.A., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A.*

### **Sorptive recovery of rhodium (III) from multicomponent chloride solutions in presence of tin (II) chloride**

The paper studies the effect of tin (II) chloride additive agents on the sorption of rhodium (III) on ion-exchange resin Purolite S920 with isothiuronium functional groups, weak base anion-exchange resin Purolite S985, and a strong-base anion-exchange resin Purolite A500. It is found that introduction of  $\text{SnCl}_2$  leads to a substantial improving of selectivity of all tested ion-exchange resins to Rh(III), and increases sorption rate on ion-exchange resins S985 and S920. The paper determines the optimum dosage of  $\text{SnCl}_2$  (0,01 mol/l), at which partition coefficients of Rh(III) during adsorption on all tested ion-exchange resins reach maximum values. It is shown that quantitative recovery of Rh(III) is achieved in practice during flowing of the multicomponent chloride solution composed of, g/l: 0,2 Rh(III); 72,9 HCl; 53,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2,7 Al(III); 1,23 Fe(III); 5,9 Sn(IV) with addition of  $\text{SnCl}_2$ , through the ion-exchange resin Purolite S920 with isothiuronium functional groups. Desorption of Rh(III) from the saturated ion-exchange resin Purolite S920 with the use of an acidified thiourea solution is not full, no more than 60 %.

**Keywords:** rhodium (III), tin (II) chloride, solutions, recovery, sorption, desorption, ion-exchange resins, selectivity, kinetics.

**Susoyeva A.A.** — student, Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) (StPSTI (TU)) (190013, St. Petersburg, Moscow av., 26). E-mail: nuse4ka1211@yandex.ru.

**Blokhin A.A.** — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, StPSTI (TU). E-mail: blokhin@list.ru.

**Murashkin Yu.V.** — Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of technology of rare elements and nanomaterials on their base, StPSTI (TU). E-mail: murashkin-1@mail.ru.

**Mikhaylenko M.A.** — Cand. Sci. (Chem.), hydrometallurgy manager, representative office of «Purolite Ltd.» in Russia (113096, Moscow, Lyusinovskaya str., 36). E-mail: purolite\_mm@co.ru.

**Citation:** Susoyeva A.A., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A. Sorbtsionnoe izvlechenie rodiya (III) iz mnogokomponentnykh khloridnykh rastvorov v prisutstvii khlorida olova (II). *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 35–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-35-41.

## Введение

Родий принадлежит к числу металлов платиновой группы (МПП), извлечение которых из растворов сложного состава, в частности из отработанных аффинажных растворов, из растворов, образующихся в ходе гидрометаллургической переработки отслуживших свой срок автомобильных катализаторов, вызывает особые затруднения [1]. Даже применение такого в целом избирательного метода извлечения ионов металлов, как сорбция на хелатообразующих ионитах, не обеспечивает глубокого извлечения родия из хлоридных растворов сложного состава [2, 3]. Обусловлено это, по всей вероятности, кинетической инертностью аквахлоридных комплексов родия (III), в виде которых он присутствует в производственных солянокислых растворах.

Повысить лабильность соединений Rh(III) в растворах и, тем самым, их реакционную способность можно путем введения в растворы хлорида олова (II), при взаимодействии с которым МПП, включая Rh(III), образуют оловогоалогенидные комплексы, отличающиеся высокой лабильностью. Во внутреннюю координационную сферу таких комплексов входят ионы  $\text{SnCl}_3^-$  [4]. Этот прием (введение в растворы хлорида олова (II)) получил широкое распространение в аналитической химии МПП, в том числе родия, для их предварительного концентрирования, главным образом с помощью методов жидкостной экстракции [5]. Имеются публикации, в которых рассматривается возможность экстракционного извлечения Rh(III) в виде его комплексов с хлоридом олова (II) и для решения технологических задач [6–8]. Значительно меньше работ посвящено исследованию влияния добавок  $\text{SnCl}_2$  на извлечение Rh(III) с помощью ионообменных сорбентов [9–11]. Так, в работах [9, 10] на примере сорбции Rh(III) на нескольких сильно- и слабоосновных анионитах, а также модифицированном хитозане из солянокислых растворов показано, что в присутствии  $\text{SnCl}_2$  коэффициенты распределения Rh(III) заметно по-

вышаются, а в работе [11] рассмотрен механизм сорбции оловохлоридных комплексов родия на кремнеземе, содержащем ковалентно закрепленные N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)-N'-пропилтиомочевинные группы.

Целью настоящей работы являлась оценка возможности повышения глубины извлечения родия (III) из многокомпонентных хлоридных растворов путем сорбции его на некоторых ионитах с различными функциональными группами в виде комплексов с хлоридом олова (II).

## Методика исследований

Были опробованы образцы следующих промышленных ионитов: ионит Purolite S920 как представитель хелатообразующих ионитов с изотиомочевинными функциональными группами, в целом проявляющих выраженную избирательность к МПП [12]; слабоосновный анионит Purolite S985 с вторичными и первичными аминогруппами, который, по данным [3], среди ряда ионообменных смол с различными функциональными группами показал наиболее высокую избирательность к родию при сорбции из многокомпонентных хлоридных растворов; сильноосновный анионит Purolite A500/2788, относящийся к сильноосновным анионитам, способным к сорбции хлоридных (и аквахлоридных) комплексов МПП по чисто анионообменному механизму.

Головной раствор хлорида олова (II) с концентрацией 200 г/л готовили путем растворения навески соли квалификации ХЧ в 6 М растворе соляной кислоты.

Эксперименты проводили в статических и динамических условиях.

Во всех случаях растворы после введения  $\text{SnCl}_2$  выдерживали на водяной бане при температуре 45 °С в течение 0,5 ч для перевода родия (III) в форму «красного» комплекса, охлаждали, после чего приводили в контакт с ионитами.

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов помещали в колбы и приводили в контакт с родийсодержащим раствором заданного состава, содержащее колб перемешивали в шейкере «Mettmert ONE 14» при комнатной температуре в течение 72 ч (времени, как показали предварительные опыты, достаточном для установления равновесия). По истечении указанного времени растворы отделяли от ионитов и проводили их анализ на родий (III). По изменению концентрации Rh(III) с учетом навески ионита и объема раствора рассчитывали значения массовой емкости ионитов (мг родия/г сухого ионита), которые затем, с учетом удельного объема ионитов, пересчитывали на объемную емкость (мг родия/мл набухшего ионита). Коэффициенты распределения Rh(III) определяли как отношение объемной емкости ионита по родию (III) к равновесной концентрации последнего в растворе.

Кинетику сорбции Rh(III) изучали по методу ограниченного объема. В стакан вводили родийсодержащий раствор объемом 50 мл. Стакан помещали в термостат. Затем в стакан вводили навески ионитов по 0,5 г в пересчете на сухую массу ионита и включали мешалку. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора, которые анализировали на Rh(III). Суммарный объем отобранных проб не превышал 6 % от общего объема раствора.

Опыты в динамических условиях проводили в колонке, содержащей 7 мл ионита (S920), при соотношении высоты слоя ионита и внутреннего диаметра колонки, равном 10 : 1. Средняя скорость пропускания раствора при сорбции и десорбции S920 составляла ~7 мл/ч (1 уд. об./ч). Пробы раствора отбирали на выходе колонки и анализировали на Rh(III).

Для оценки концентрации Rh(III) использовали фотоколориметрический метод анализа, основанный на измерении оптической плотности растворов, содержащих соединения, которые образуются при взаимодействии родия (III) с хлоридом олова (II) и иодид-ионом [13]. При определении Rh(III) в тиомочевинных растворах пробы предварительно обрабатывали царской водкой для разложения тиомочевины.

## Результаты и их обсуждение

Полнота превращения ионов металлов в форму тех или иных комплексов определяется прежде всего концентрацией свободного лиганда, в дан-

ном случае хлорида олова (II). Действительно, если ионит будет проявлять повышенную избирательность к оловохлоридным комплексам родия (III), то понятно, что чем выше будет концентрация введенного  $\text{SnCl}_2$ , тем лучше должен будет сорбироваться Rh(III), — пока он, наконец, полностью не перейдет в форму координационно насыщенного оловохлоридного комплекса. Согласно [14], родий в хлоридных растворах способен образовывать с хлоридом олова (II) не только комплексы, в которых родий находится в степени окисления III, типа  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ , где  $n$  может принимать значения от 1 до 5 в зависимости от количества введенного  $\text{SnCl}_2$ , среди которых наиболее устойчивым является комплекс  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_3\text{Cl}_3]^{3-}$ , но и комплекс родия (I) состава  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5]^{4-}$ , образующийся и преобладающий в растворах с молярным соотношением  $[\text{Sn}] : [\text{Rh}] \geq 6 : 1$ .

В связи с этим на начальном этапе проведения данной серии исследований было изучено влияние количества вводимого  $\text{SnCl}_2$  на сорбцию родия (III) на выбранных ионитах из растворов с постоянной концентрацией HCl, составляющей 2, 4 и 6 моль/л. Полученные результаты показали, что концентрация HCl в рассмотренном интервале ее концентраций не оказывает существенного влияния на ход зависимостей коэффициентов распределения Rh(III). На рис. 1 приведены данные о влиянии хлорида олова (II) на коэффициенты распределения родия (III) при сорбции на выбранных ионитах из растворов с концентрацией соляной кислоты 4 моль/л. Их анализ показывает, что коэффициенты распределения Rh(III) на всех опро-

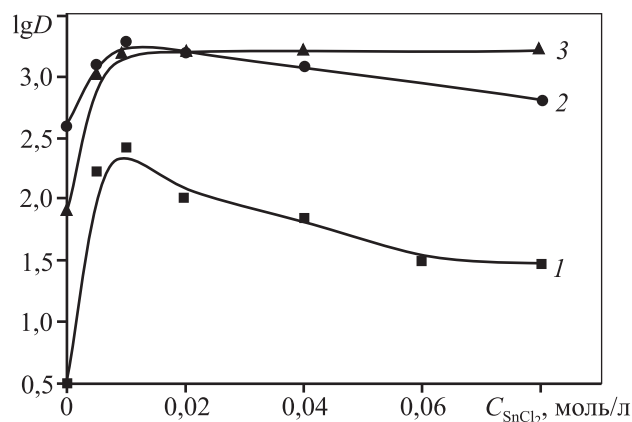


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения родия (III) при сорбции на анионитах A500 (1), S985 (2), S920 (3) от концентрации  $\text{SnCl}_2$  из 4 М соляной кислоты

Концентрация Rh(III) в исходном растворе — 1,4 ммоль/л

бованных ионитах более или менее резко повышаются при введении в растворы  $\text{SnCl}_2$ . Особенно ярко эта тенденция проявляется при сорбции  $\text{Rh(III)}$  на сильноосновном анионите A500, а также на ионите с изотиомочевинными группами S920. Максимальных значений коэффициенты распределения  $\text{Rh(III)}$  для всех опробованных ионитов достигают при концентрации  $\text{SnCl}_2$ , равной 0,01 моль/л, т.е. при мольном отношении  $\text{Rh} : \text{SnCl}_2 = \sim 1 : 7,1$ . При дальнейшем росте концентрации вводимого хлорида олова (II) способность к сорбции родия (III) анионитов A500 и S985 начинает снижаться, причем более резко — сильноосновного анионита A500, в то время как хелатообразующего ионита S920 — остается на том же уровне.

Представлялось, что причиной снижения способности анионитов к сорбции  $\text{Rh(III)}$  может явиться возникновение в растворах хлорида олова (IV), главным образом вследствие частично-го окисления хлорида олова (II) растворенным кислородом в ходе контактирования растворов с ионитами при интенсивном перемешивании, сопровождающемся аэрацией растворов, а также, возможно, окисление хлорида олова (II) при образовании оловохлоридного комплекса  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_5)]^{4-}$  [14]. Естественно, при увеличении количества вводимого хлорида олова (II) должна повышаться концентрация в растворе хлорида олова (IV). Хлорид олова (IV) в солянокислых растворах присутствует в виде анионного комплекса  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , имеющего высокое сродство к анионитам [15], и, тем самым, способен конкурировать за анионообменную сорбцию с оловохлоридными комплексными анионами родия (III). Как следует из рис. 2, присутствие хлорида олова (IV) в большей степени сказывается на сорбции анионных комплексов  $\text{Rh(III)}$  с хлоридом олова (II) на сильноосновном анионите A500, сорбция ионов на котором может осуществляться исключительно по анионообменному механизму, в меньшей степени — на анионите S985, который, по нашему мнению, сорбирует родий, хотя бы частично, за счет образования координационных связей между родием (III) и аминогруппами анионита.

Отсутствие влияния хлорида олова (IV) на сорбцию родия (III) на ионите S920 позволяет предполагать, что этот ионит сорбирует  $\text{Rh(III)}$ , находящийся в растворе в виде комплексов с хлоридом олова (II), в основном по механизму комплексообразования, по-видимому, с образованием смешанно-лигандных комплексов, в состав которых

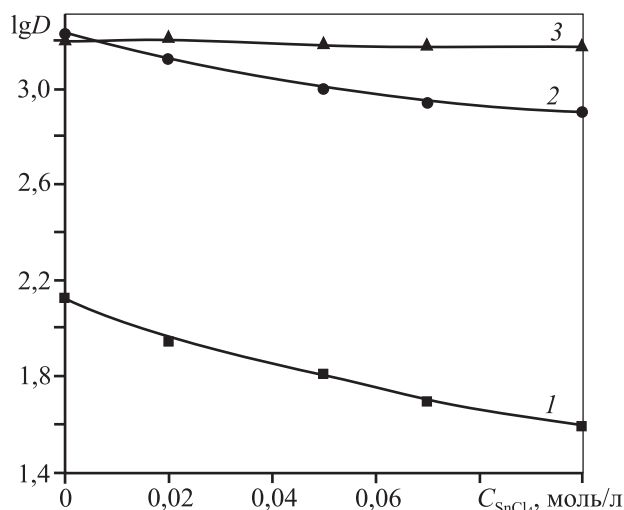
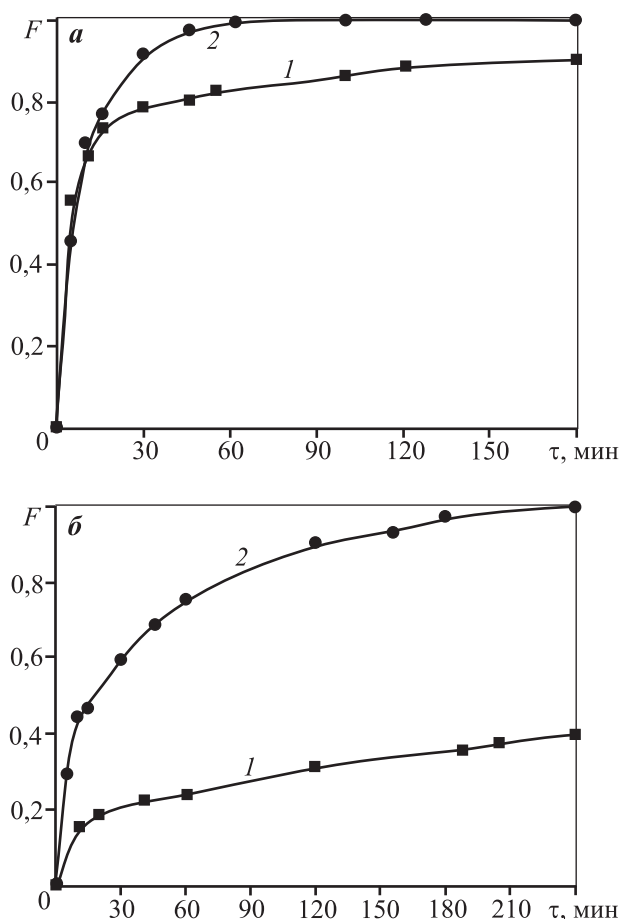


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения  $\text{Rh(III)}$  при сорбции на анионитах A500 (1), S985 (2), S920 (3) от концентрации хлорида олова (IV) из 4 М соляной кислоты в присутствии 0,02 моль/л хлорида олова (II). Концентрация  $\text{Rh(III)}$  в исходном растворе — 1,4 ммоль/л

входят одновременно ионы  $\text{SnCl}_3^-$  и изотиомочевинные группы ионита [11].

Введение в растворы хлорида олова (II) сказывается не только на равновесии, но и на кинетике сорбции родия (III). Были проведены сравнительные эксперименты по изучению кинетики сорбции  $\text{Rh(III)}$  на ионитах S985 и S920 при наличии  $\text{SnCl}_2$  и в его отсутствие. Кинетику сорбции  $\text{Rh(III)}$  исследовали из 4 М раствора соляной кислоты с концентрацией родия 1,4 ммоль/л при  $t = 25^\circ\text{C}$ . Один из растворов был с добавкой хлорида олова (II) (0,02 моль/л), а другой — без нее. Полученные данные приведены на рис. 3.

Видно, что введение в раствор хлорида олова (II) приводит не только к повышению селективности ионитов S985 и S920 к  $\text{Rh(III)}$ , но и к увеличению скорости его сорбции. Так, на анионите S985 родий (III) в отсутствие  $\text{SnCl}_2$  вначале сорбируется с высокой скоростью, но при достижении степени равновесия  $\sim 0,8$  скорость процесса заметно уменьшается. По-видимому, это связано с различиями скоростей сорбции гексахлоридных и аквахлоридных комплексов родия (III), в виде которых он находится в растворе в отсутствие хлорида олова (II). При наличии  $\text{SnCl}_2$  родий (III) на этом анионите практически полностью сорбируется за 1 ч. В заметной большей степени добавка хлорида олова (II) приводит к повышению скорости сорбции родия (III) на ионите S920 с изотиомочевинными группами.

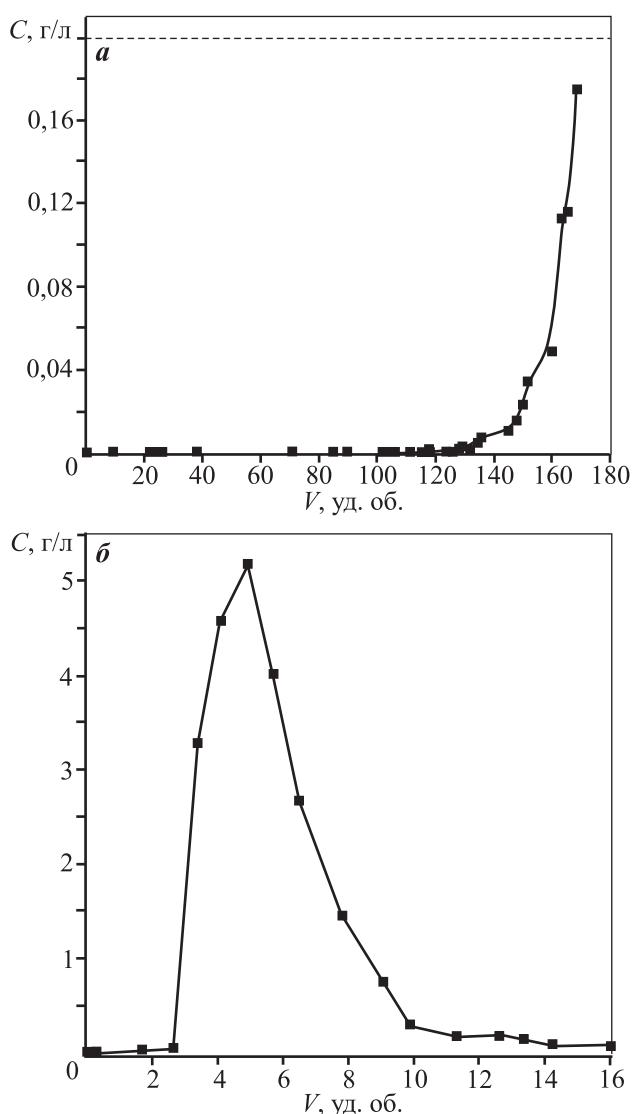


**Рис. 3.** Зависимость от времени степени достижения равновесия при сорбции родия (III) из 4 М соляной кислоты на анионите S985 (а) и ионите S920 (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2) 0,02 моль/л хлорида олова (II)  
Скорость вращения мешалки – 300 об/мин

На завершающей стадии работы были выполнены эксперименты по сорбционному извлечению Rh(III) на изотиомочевинном ионите S920 в динамических условиях из модельного раствора состава, г/л: 0,2 Rh(III); 72,9 HCl; 53,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2,7 Al(III); 1,23 Fe(III); 5,9 Sn(IV), в который, с учетом расхода на восстановление Fe(III), был введен хлорид олова (II) в количестве 0,04 моль/л. Десорбцию Rh(III) проводили, как это рекомендовано в [12], раствором состава: 50 г/л тиомочевины, 1 моль/л HCl при  $t = 60^\circ\text{C}$ .

Выходная кривая сорбции родия (III) на ионите S920 в присутствии хлорида олова (II) приведена на рис. 4, там же представлена выходная кривая его десорбции.

Было установлено, что даже при использовании миниатюрной колонки с загрузкой ионита всего 7 мл наблюдается глубокое извлечение родия (III) —



**Рис. 4.** Выходные кривые сорбции (а) и десорбции (б) родия (III)

его содержание в сорбате не превышает значения, соответствующего пределу его обнаружения использованным методом анализа (0,5 мг/л). Таким образом, степень извлечения Rh(III) составила не менее 99 %. Напомним, что ранее [3] было выявлено, что при сорбции Rh(III) в динамических условиях на ионите S985 в отсутствие хлорида олова (II) из раствора близкого состава степень его извлечения не превышала 90 %. Проскок родия (III) наступил лишь после пропускания 130 удельных объемов раствора. Выходная кривая сорбции Rh(III) имеет весьма крутой ход: полная динамическая обменная емкость ионита по родию оказалась равной 33,4 мг Rh(III)/мл набухшего ионита; емкость до проскока — 30,2 мг Rh(III)/мл набухшего ионита, что составляет ~90 % от полной дина-

мической обменной емкости. Ионит, насыщенный родием, приобрел красно-коричневый цвет.

При десорбции родия (III) подкисленным раствором тиомочевины наблюдается существенное его концентрирование в десорбате. Максимальная концентрация Rh(III) в десорбате достигает ~5,2 г/л, что превышает его содержание в рабочем растворе, подаваемом на сорбцию, в 26 раз. Однако десорбция родия (III) подкисленным раствором тиомочевины протекает не полно: общее количество десорбированного Rh(III) (20,3 мг/мл ионита) не превышает 60 % от количества сорбированного Rh(III). Ионит после обработки раствором тиомочевины заметно посветлел, но не обесцветился полностью и остался окрашенным в светло-коричневый цвет. Отсюда следует, что необходимо подыскать иной, более эффективный состав десорбирующего раствора и другие условия десорбции.

## Выводы

1. На примере ионита с изотиомочевинными функциональными группами Purolite S920, слабо-основного анионита Purolite S985 и сильноосновного анионита Purolite A500 установлено, что введение добавок хлорида олова (II) приводит к резкому повышению селективности и скорости сорбции родия (III).

2. Показано, что в процессе пропускания многокомпонентного хлоридного раствора с добавкой хлорида олова (II) через ионит с изотиомочевинными функциональными группами Purolite S920 достигается практически количественное извлечение родия (III).

3. Десорбция Rh(III) из насыщенного ионита Purolite S920 подкисленным раствором тиомочевины протекает не полно.

## Литература

1. Benguerel E., Demopoulos G., Harris G.O.B. Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: A critical review // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 40. Iss. 1—2. P. 135—152.
2. Блохин А.А., Гельман Г.Е., Клеандров В.Т., Мурашкин Ю.В. Сорбционное извлечение платиновых металлов из отработанного электролита процесса электрогальванирования золота // Драг. камни. Драг. металлы. 2008. No. 11. С. 170—173.
3. Блохин А.А., Воронина С.Н., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А., Медведский Н.Л. Сорбционное извлечение родия из многокомпонентных солянокислых растворов // Хим. технология. 2012. No. 9. С. 543—547.
4. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Ануфриев В.И., Васильев Л.Н., Коновалов Л.В. Комплексы родия (III) с тригалогенидами олова (II) // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. No. 2. С. 419—425.
5. Петрухин О.М., Мясоедова Г.В., Малофеева Г.И. Химические методы разделения и концентрирования // Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзор. ст. / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшала, В.М. Иванова. М.: Едиторал УРСС, 2003. Гл. 5. С. 140—195.
6. Demopoulos G.P., Benguerel E., Harris G. Recovery of rhodium: Pat. 5201942 A (USA). 1993.
7. Alam M., Inoue K. Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin // Hydrometallurgy. 1997. Vol. 46. Iss. 3. P. 373—382.
8. Sun P., Li M. Separation of Ir(IV) and Rh(III) from chloride solutions by solvent extraction // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 105. Iss. 3—4. P. 334—340.
9. Alam M., Inoue K., Yoshizuka K., Ishibashi H. Adsorptive separation of rhodium (III) using Fe(III)-templated oxine type of chemically modified chitosane // Sep. Sci. Technol. 1998. Vol. 33. Iss. 5. P. 655—666.
10. Alam M., Inoue K., Yoshizuka K. Ion exchange adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers // Hydrometallurgy. 1998. Vol. 49. Iss. 2—3. P. 213—217.
11. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. No. 6. С. 961—966.
12. Warshawsky A., Fieberg M.B., Michalik P., Murphy T.C., Ras Y.B. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothioronium resins // Separ. Purific. Methods. 1980. Vol. 9. Iss. 2. P. 209—265.
13. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2009.
14. Moriyama H., Aoki T., Shinoda S., Saito Y. Tin-119 fourier-transform nuclear magnetic resonance study of rhodium-tin complexes formed in aqueous hydrochloric acid solutions of RhCl<sub>3</sub> and SnCl<sub>2</sub> // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. Iss. 2. P. 639—644.
15. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985.

## Reference

1. Benguerel E., Demopoulos G., Harris G.O.B. Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: A critical review. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 40. Iss. 1–2. P. 135–152.
2. Blokhin A.A., Gelman G.E., Kleandrov V.T., Murashkin Yu.V. Sorbtionnoe izvlechenie platinovykh metallov iz otrabotannogo elektrolita protsessu elektrorafinirovaniya zolota [Sorption recovery of platinum metals from the spent electrolyte of gold electrolytic process]. *Dragotsennye kamni. Dragotsennye metally*. 2008. No. 11. P. 170–173.
3. Blokhin A.A., Voronina S.N., Murashkin Yu.V., Mikhaylenko M.A., Medvedskii N.L. Sorbtionnoe izvlechenie rodiiya iz mnogokomponentnykh soyanokislykh rastvorov [Sorption recovery of rhodium from multicomponent hydrochloric acid solutions]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2012. No. 9. P. 543–547.
4. Antonov P.G., Kukushkin Yu.N., Anufriev V.I., Vasil'ev L.N., Konovalov L.V. Kompleksy rodiiya (III) s trigalogenidami olova (II) [Complexes of rhodium (III) with tin trihalides (II)]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1979. T. 21. No. 2. P. 419–425.
5. Petrukhin O.M., Myasoedova G.V., Malofeeva G.I. Khimicheskie metody razdeleniya i kontsentrirvaniya [Chemical methods of separation and concentration]. In: *Analiticheskaya khimiya metallov platinovoi gruppy [Analytical chemistry of platinum metals group]*. Eds. Yu.A. Zolotov, G.M. Varshal, V.M. Ivanov. Moscow: Editoroal URSS, 2003. Chapter. 5. P. 140–195.
6. Demopoulos G.P., Benguerel E., Harris G. Recovery of rhodium: Pat. 5201942 A (USA). 1993.
7. Alam M., Inoue K. Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin. *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 46. Iss. 3. P. 373–382.
8. Sun P., Li M. Separation of Ir(IV) and Rh(III) from chloride solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 105. Iss. 3–4. P. 334–340.
9. Alam M., Inoue K., Yoshizuka K., Ishibashi H. Adsorptive separation of rhodium (III) using Fe(III)-templated oxine type of chemically modified chitosane. *Sep. Sci. Technol.* 1998. Vol. 33. Iss. 5. P. 655–666.
10. Alam M., Inoue K., Yoshizuka K. Ion exchange adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers. *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 49. Iss. 2–3. P. 213–217.
11. Losev V.N., Kudrina Yu.V., Trofimchuk A.K. Osobennosti vzaimodeistviya khloridnykh i olovokhloridnykh kompleksov rodiiya i iridiya s N-(2,6-dimetil-4-metilentrifetilfosfoniikhlorid)-N'-propiltiomochevinnymi gruppami, kovalentno zakreplennymi na poverkhnosti kremneze-ma [Features of interaction of chloride and tin chloride complexes of rhodium and iridium with N-(2,6-dimetil-4-metilentrifetilfosfoniikhlorid)-N'-propiltiourea groups, covalently attached to a silica surface]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005. T. 50. No. 6. P. 961–966.
12. Warshawsky A., Fieberg M.B., Michalik P., Murphy T.C., Ras Y.B. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothioronium resins. *Separ. Purific. Methods*. 1980. Vol. 9. Iss. 2. P. 209–265.
13. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2009.
14. Moriyama H., Aoki T., Shinoda S., Saito Y. Tin-119 fourier-transform nuclear magnetic resonance study of rhodium-tin complexes formed in aqueous hydrochloric acid solutions of  $\text{RhCl}_3$  and  $\text{SnCl}_2$ . *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. Iss. 2. P. 639–644.
15. Markhol M. Ionoobmenniki v analiticheskoi khimii [Ion exchangers in analytical chemistry]. Moscow: Mir, 1985.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ МЕЖДУ ОТЛИВКОЙ ИЗ СПЛАВА АК7ч (А356) И ФОРМОЙ ИЗ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩЕЙ СМЕСИ

© 2016 г. В.Е. Баженов, А.В. Колтыгин, Ю.В. Целовальник

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.06.15 г., доработана 07.07.15 г., подписана в печать 09.07.15 г.

Коэффициент теплопередачи  $h$  определяли между цилиндрической отливкой из алюминиевого сплава АК7ч (А356) и формой из холоднотвердеющей смеси на фурановом связующем путем минимизации значения функции ошибок, отражающей разницу между экспериментальными и расчетными значениями температур в форме при заливке, затвердевании и охлаждении. Выше температуры ликвидуса сплава ( $617^\circ\text{C}$ ) найденное значение коэффициента теплопередачи равно  $h_L = 900 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ . Ниже температуры солидуса сплава ( $556^\circ\text{C}$ ) коэффициент  $h_S = 600 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ . Изменение величины коэффициента теплопередачи в интервалах  $h_L = 900 \div 1200 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$  (выше температуры ликвидуса сплава) и  $h_S = 500 \div 900 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$  (ниже температуры солидуса) практически не влияет на величину функции ошибок, которая остается в пределах  $\sim 22^\circ\text{C}$ . Показано, что допустимо использование упрощенного подхода, когда задается постоянная величина  $h = 500 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ , что приводит к ошибке  $23,8^\circ\text{C}$ . Экспериментально, на примере цилиндрической отливки, подтверждено изменение коэффициента теплопередачи по высоте отливки, связанное с различной величиной металлостатического давления, действующего на возникающую твердую корку отливки во время ее затвердевания, что обуславливает более плотный контакт металла и формы в нижней части отливки.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование литейных процессов, ProCast, коэффициент теплопередачи, холоднотвердеющая смесь (ХТС), песчаная форма, теплофизические свойства.

**Баженов В.Е.** — канд. техн. наук, ст. препод. кафедры технологии литейных процессов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Колтыгин А.В.** — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: misistlp@mail.com.

**Целовальник Ю.В.** — студент той же кафедры. E-mail: TselovalnikYuri@gmail.com.

**Для цитирования:** Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Целовальник Ю.В. Определение величины коэффициента теплопередачи между отливкой из сплава АК7ч (А356) и формой из холоднотвердеющей смеси // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-42-51.

*Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V.*

### Determination of heat transfer coefficient between AK7ch (A356) aluminum alloy casting and no-bake mold

Determined the iHTC (interface Heat Transfer Coefficient) between AK7ch (A356) aluminum alloy casting and no-bake mold. The heat transfer coefficient is determined by minimizing the error function values, representing the difference between the experimental and calculated temperature in the mold values during pouring, solidification and cooling. Determined the values of the heat transfer coefficient above the liquidus temperature of the alloy  $h_L = 900 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  and below the solidus temperature  $h_S = 600 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ . Changing of the heat transfer coefficient within  $h_L = 900 \div 1200 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  and  $h_S = 500 \div 900 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  has no sufficient effect on the error value, and it remains within  $\sim 22^\circ\text{C}$ . It was shown the usability of the simplified approach using constant heat transfer coefficient  $h = 500 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , whereas error value is  $23,8^\circ\text{C}$ . Changing of iHTC as function of height of the cylindrical ingot was experimentally confirmed. This owes to the different values of metalostatic pressure applied to the solid skin of the solidifying casting, leads to closer contact of the metal and mold in the bottom of the casting.

**Keywords:** computer simulation of casting processes, ProCast, heat transfer coefficient, iHTC, no-bake, sand casting, thermal properties.

**Bazhenov V.E.** — Cand. Sci. (Eng.), senior lecturer, Foundry Department, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com.

**Koltygin A.V.** — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof., Foundry Department, NUST «MISIS». E-mail: misistlp@mail.com.

**Tselovalnik Yu.V.** — student, Foundry Department, NUST «MISIS». E-mail: TselovalnikYuri@gmail.com.

**Citation:** Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Tselovalnik Yu.V. Opredelenie velichiny koeffitsienta teploperedachi mezhdut otlivkoi iz splava AK7ch (A356) i formoi iz kholodnotverdeyushchei smesi. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 42–51. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-42-51.

## Введение

Широкое распространение систем компьютерного моделирования (КМ) литейных процессов значительно упростило процесс прогнозирования результатов применения литейной технологии на практике. Обилие программ КМ [1, 2] привело к тому, что в 1999 г. по инициативе Американской ассоциации вычислительной механики был начат процесс верификации САЕ-систем (V&V-процесс) [3]. Однако адекватность результатов КМ, полученных с использованием различных программных продуктов, результатам, получаемым при литье реальных отливок, не всегда одинакова. Это связано не только с реализованной в той или иной программе компьютерной моделью, но и с учитываемыми при расчете теплофизическими свойствами материалов и граничными условиями. Многофакторность решаемой задачи приводит к тому, что для достоверности результатов КМ необходимы их обязательное сопоставление с экспериментом и последующее уточнение исходных данных, применяемых в компьютерной модели.

Для получения адекватных результатов КМ помимо теплофизических свойств материалов необходимо определить ряд граничных условий. Одной из наиболее важных характеристик является коэффициент теплопередачи между отливкой и формой ( $h$ , или  $i_{\text{HTC}}$  — interface Heat Transfer Coefficient). Его величина не постоянна и зависит от многих параметров — таких, как давление (например, при литье прокаткой [4] и литье под давлением [5, 6]); величина зазора между поверхностями отливки и формы, появляющегося при усадке отливки и тепловом расширении формы [7, 2]; шероховатость поверхности формы; атмосфера в зазоре отливка—форма [8]; толщина и состав используемых красок и покрытий [9].

Так, при литье магниевого сплава AZ91D (МЛ5) в форму из холоднотвердеющей смеси (ХТС) на фурановой смоле коэффициент теплопередачи имеет наибольшее значение в интервале от температуры заливки до температуры ликвидуса. При затвердевании из-за линейной усадки между твердой коркой отливки и формой появляется воздушный зазор. Это приводит к резкому снижению коэффициента  $h$ . В определенном температурном диапазоне его величина практически не изменяется и остается постоян-

ной [10]. В работе [11] определяли коэффициент теплопередачи при литье стали ASTM A890 Gr. 5A в форму из ХТС. В этом случае достаточно высокий уровень  $h$  сохранялся до температуры 1000 °С, что значительно меньше температуры солидуса указанной стали (1350 °С). Ниже 1000 °С величина  $h$  становилась практически постоянной. Высокое значение коэффициента теплопередачи при температуре ниже температуры солидуса в случае литья высокотемпературных сплавов связано с тем, что при образовании зазора между отливкой и формой тепло в значительной мере передается излучением. При литье в металлические формы наблюдается похожая зависимость [12].

Наиболее простой метод определения коэффициента теплопередачи использован в работе [13]. Авторы сравнивали экспериментально полученное время затвердевания отливки из алюминиевого сплава в песчаной форме с временем затвердевания, рассчитанным при различных значениях коэффициента теплопередачи. Таким образом было получено значение  $h = 500 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ , наиболее часто применяемое в расчетах. Использование постоянного коэффициента теплопередачи для расчетов, которые продолжаются ниже температуры солидуса сплава (например, при вычислении напряжений в отливке [14]), является некорректным. Чаще находят изменение значения  $h$  в зависимости от времени [4, 7, 10, 11, 15–17] и температуры [5, 10, 11].

Для определения величины коэффициента теплопередачи по экспериментальным данным применяют инверсионный и другие методы расчета [4, 6, 10, 11]. Основным критерием, который позволяет оценить, насколько экспериментальные результаты отличаются от расчетных, является функция ошибок  $\text{Err}$ , описываемая в общем виде следующим уравнением [11]:

$$\text{Err} = \sum_{i=1}^n (t_p - t_s)^2, \quad (1)$$

где  $t_p$  и  $t_s$  — соответственно расчетная и экспериментально полученная температуры в форме и отливке, °С;  $n$  — количество измерений.

Цель данной работы состояла в определении коэффициента теплопередачи при получении цилиндрической отливки из алюминиевого сплава АК7ч в форме из ХТС для улучшения адекватности результатов моделирования в программе «ProCast».

## Материалы и методики исследования

### Плавка сплава, получение отливки и запись температур при ее затвердевании

В качестве шихтовых материалов использовали готовый сплав АК7ч (ГОСТ 1583-93) и магний Мг90 (ГОСТ 804-93) для компенсации угара магния при плавке. Сплав готовили в высокочастотной индукционной печи в графитошамотном тигле. Заливку сплава в форму производили при температуре 690 °С. Изготавливали цилиндрическую отливку диаметром 50–56 мм, высотой 150 мм. Для изготовления формы применяли кварцевый песок 2К<sub>1</sub>О<sub>3</sub>02, фурановую смолу «Furtoolit Q105» и отвердитель «Härter SR 85» (фирма «Furtenbach GmbH», Австрия). На 1 кг песка добавляли 15 г смолы (1,5 мас.%) и 6 г отвердителя (0,6 мас.%). Формовку осуществляли послойно в 4 опоках. После формовки нижней опоки устанавливали 4 термопары по разьему со второй опокой и т.д. Форму размещали на плите из алюминиевого сплава. Общий вид собранной формы представлен на рис. 1.

Термопары располагали на трех уровнях по высоте (рис. 2): нижний уровень — термопары  $T_1, T_2, T_3, T_4$ ; средний уровень —  $T_5, T_6, T_7, T_8$ , верхний —  $T_9, T_{10}, T_{11}, T_{12}$ . Термопары  $T_1, T_5$  и  $T_9$  находились на поверхности рабочей полости формы. Расстояние между уровнями по вертикали составляло 40 мм, а между термопарами одного уровня по горизонтали — 10 мм.

Запись показаний хромель-алюмелевых термопар производили с частотой 1 с помощью 12-канального термоизмерителя BTM-4208SD (фирма «Lutron», Израиль).

Состав сплава определяли с использованием многоканального оптического эмиссионного

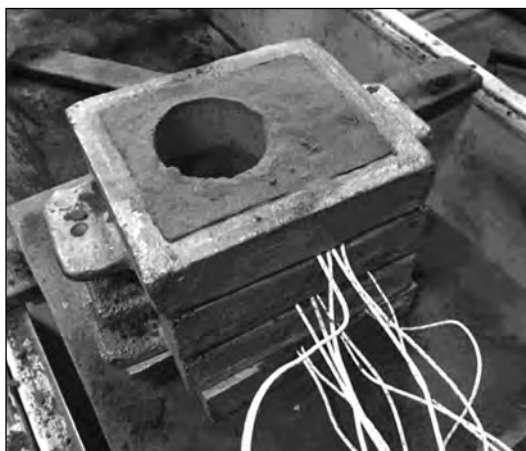


Рис. 1. Форма в сборе с установленными термопарами

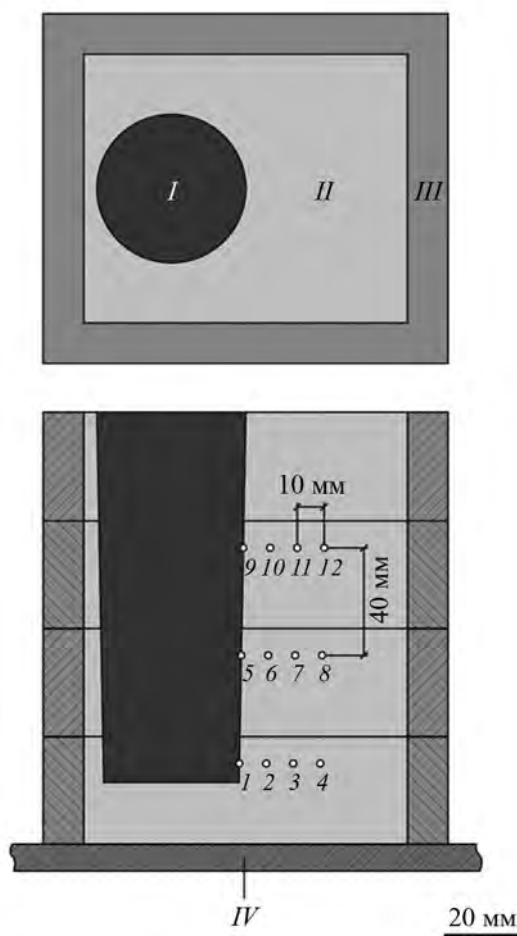


Рис. 2. Схема расположения термопар в форме  
I — отливка, II — форма, III — опоки, IV — плита

спектрометра ARL-4460 («Thermo Fisher Scientific», США).

### Моделирование процесса заливки и затвердевания отливки

Моделирование заливки и затвердевания отливки производили в программе «ProCast» версии 2013.5 («ESI Group», Франция). Параметры моделирования приведены в табл. 1. Время заполнения формы определяли путем хронометрирования. Температурные зависимости теплопроводности, энтальпии, плотности, доли твердой фазы, а также температуры ликвидуса и солидуса сплава рассчитывали с помощью термодинамической базы для расчета теплофизических свойств алюминиевых сплавов фирмы «CompuTherm LLC» (США), имеющейся в программе «ProCast». Плотность сплава определяли в программе «Thermo-Calc» (фирма «Thermo-Calc Software», Швеция) с использованием соответствующей термодинамической базы

Таблица 1

## Параметры моделирования заполнения и затвердевания отливки

| Характеристики формы |                           | Температура сплава, °С |          |             |
|----------------------|---------------------------|------------------------|----------|-------------|
| Время заполнения, с  | Начальная температура, °С | Солидус                | Ликвидус | При заливке |
| 8                    | 25                        | 556                    | 617      | 690         |

данных TCAL1. Теплофизические характеристики формы (ХТС на фурановом связующем) были взяты из работы [18]. Расчетная сетка состояла из  $\approx 615000$  элементов.

## Анализ результатов

Содержание компонентов в сплаве, согласно результатам химического анализа, представлено в табл. 2. По своему составу получившийся сплав соответствует марке АК7ч (А356) за исключением небольших превышений по магнию, железу и меди, которые не носят принципиального характера.

Рассчитанные в программе «ProCast» теплопроводность ( $\lambda$ ), теплоемкость ( $c$ ) и плотность ( $\rho$ ) сплава АК7ч в зависимости от температуры приведены на рис. 3. Там же дополнительно показаны свойства сплава А356 (аналог АК7ч), по данным [19–21]. Можно видеть (см. рис. 3, а), что теплопроводность сплава, рассчитанная в «ProCast» (кривая 1), достаточно близка к данным, полученным в работе [20] (кр. 2). Значительно отличается от них зависимость 3 [21], которая, очевидно, не совсем верна, так как на ней нельзя наблюдать резкое изменение теплопроводности, связанное с кристаллизацией/плавлением.

Значения теплоемкости в работах [19] и [21] (4 и 3 на рис. 3, б соответственно) хорошо согласуются с результатами расчета в «ProCast». Экспериментальной зависимости плотности сплава А356 от температуры найти не удалось, поэтому сравнивали расчетные значения, полученные в «ProCast» (кр. 1 на рис. 3, в) и в программе «Thermo-Calc» (кр. 5). Видно, что они практически совпадают.

Для моделирования использовали теплофизические свойства формы из ХТС на основе фурановой смолы [18]. На рис. 4 представлены температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости и плотности фенольной ХТС (кр. 1), фурановой ХТС (кр. 2) и кварцевого песка (кр. 3), взятые из работ [11, 18, 19] соответственно. Зависимости  $\lambda(t)$  (см. рис. 4, а) рассматриваемых материалов близки. Температурные зависимости тепло-

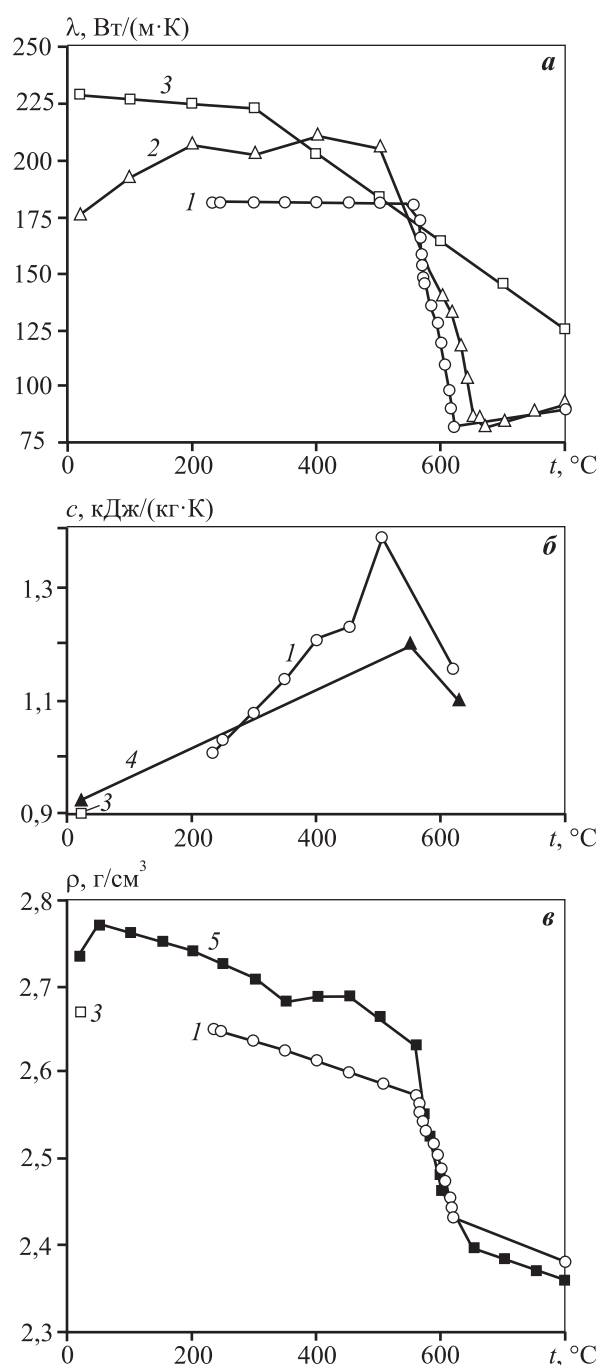


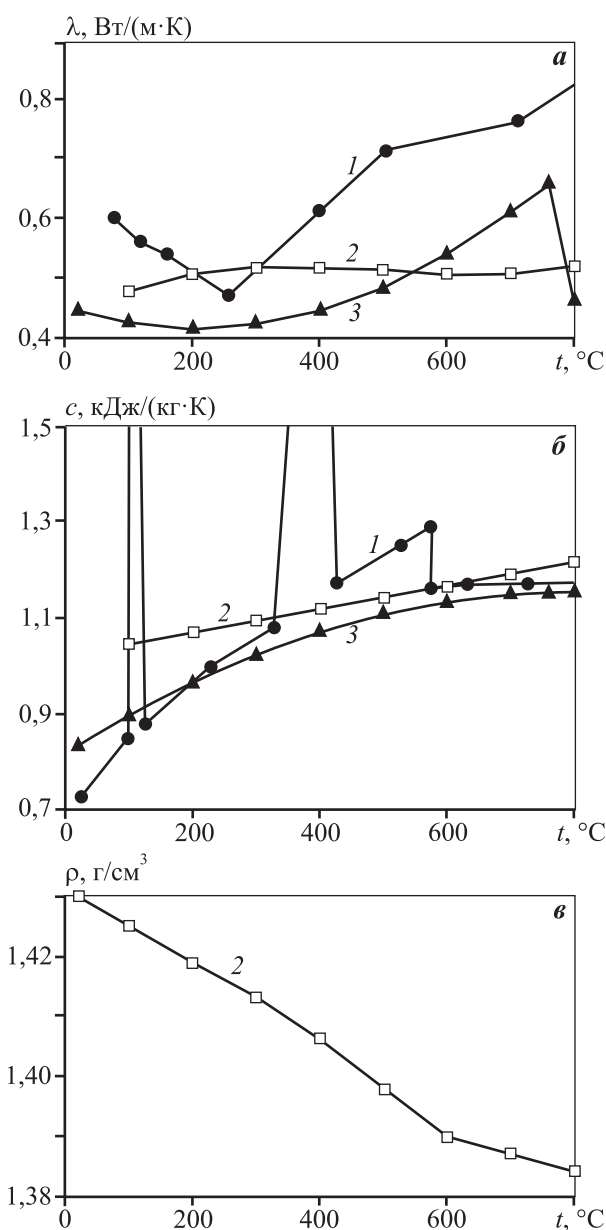
Рис. 3. Теплопроводность (а), теплоемкость (б) и плотность (в) сплава АК7ч (см. табл. 2) в зависимости от температуры

1 – ProCast; 2 – [20]; 3 – [21]; 4 – [19]; 5 – Thermo-Calc

Таблица 2

Содержание элементов в сплаве, мас. %

| Сплав                          | Легирующие элементы |         |           | Примеси, не более |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|---------------------|---------|-----------|-------------------|------|------|------|------|------|
|                                | Al                  | Si      | Mg        | Mn                | Fe   | Cu   | Zn   | Ti   | Ni   |
| Результаты химического анализа |                     |         |           |                   |      |      |      |      |      |
| Полученный                     | Ост.                | 6,01    | 0,58      | 0,07              | 0,57 | 0,30 | 0,20 | 0,02 | 0,02 |
| ГОСТ 1583-93                   |                     |         |           |                   |      |      |      |      |      |
| AK7ч                           | Ост.                | 6,0–8,0 | 0,25–0,45 | 0,50              | 0,50 | 0,20 | 0,30 | 0,15 | —    |



**Рис. 4.** Теплопроводность (а), теплоемкость (б) и плотность (в) материалов формы в зависимости от температуры  
 1 – ХТС на фенольном связующем [11]; 2 – ХТС на фурановом связующем [18]; 3 – кварцевый песок [19]

емкости у них также практически одинаковы (см. рис. 4, б). В работе [11] на линии  $c(t)$  для ХТС на фенольном связующем имеются два пика, соответствующие тепловым эффектам испарения влаги (~100 °С) и термодеструкции смолы (~320 °С). Обычно эти эффекты исключают из кривой теплоемкости. Зависимость плотности от температуры для ХТС на фурановом связующем (кр. 2 на рис. 4, в) представлена только в работе [18].

Запись температурных полей в форме фиксировали до  $\tau = 1500$  с с момента начала заливки. При достижении этого времени (по результатам моделирования) происходил прогрев поверхности формы, которая контактировала с металлической опокой. Это означает, что на дальнейшее изменение температурного поля начинают влиять значения коэффициентов теплопередачи между формой и алюминиевыми опоками, а также между формой и алюминиевой плитой. Одновременно определять несколько коэффициентов теплопередачи для различных поверхностей раздела достаточно сложно. Первичный анализ записи температурных полей в форме показал, что значение температуры на термопаре  $T_2$  отличается от расчетной величины в среднем на 80–100 °С. Причина этого может заключаться в смещении термопары относительно положения, заданного в расчете в процессе формовки. По этой причине термопару  $T_2$  исключили из дальнейшего анализа.

Как было указано ранее, величина коэффициента теплопередачи между отливкой и формой меняется в процессе затвердевания. Пока сплав находится в жидком состоянии, наблюдается хороший контакт между металлом и формой и коэффициент теплопередачи имеет высокое значение. По мере затвердевания между твердой коркой в отливке и внутренней поверхностью формы (за счет линейной усадки отливки при охлаждении и термического расширения формы при нагреве) образуется зазор и коэффициент теплопередачи снижается.

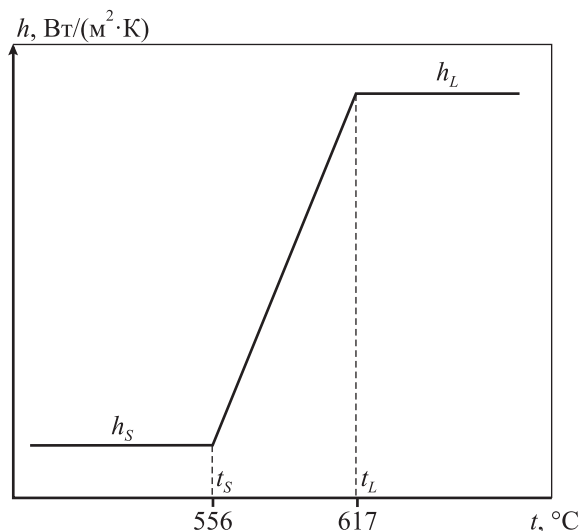
В настоящей работе проводили моделирование процесса заполнения формы и затвердевания отливки при различных значениях коэффициента теплопередачи  $h$ , задаваемых в виде представленного на рис. 5 графика. Выше температуры ликвидуса ( $617^\circ\text{C}$ ) выбирали значения  $h_L$  от 400 до  $1200\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  с шагом  $100\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ , а ниже температуры солидуса ( $556^\circ\text{C}$ ) — значения  $h_S$  от 100 до  $900\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  с тем же шагом. В интервале кристаллизации коэффициент теплопередачи изменялся от  $h_L$  до  $h_S$  линейно.

На основании экспериментальных результатов и результатов моделирования для каждого из сочетаний  $h_L$  и  $h_S$  вычисляли функцию ошибок  $t_{\text{Err}}$  по формуле, полученной из выражения (1):

$$t_{\text{Err}} = \sqrt{\left[ \sum_{j=1}^{11} \sum_{i=1}^{1500} (t_p^{ij} - t_3^{ij})^2 \right] / (11 \cdot 1500)}, \quad (2)$$

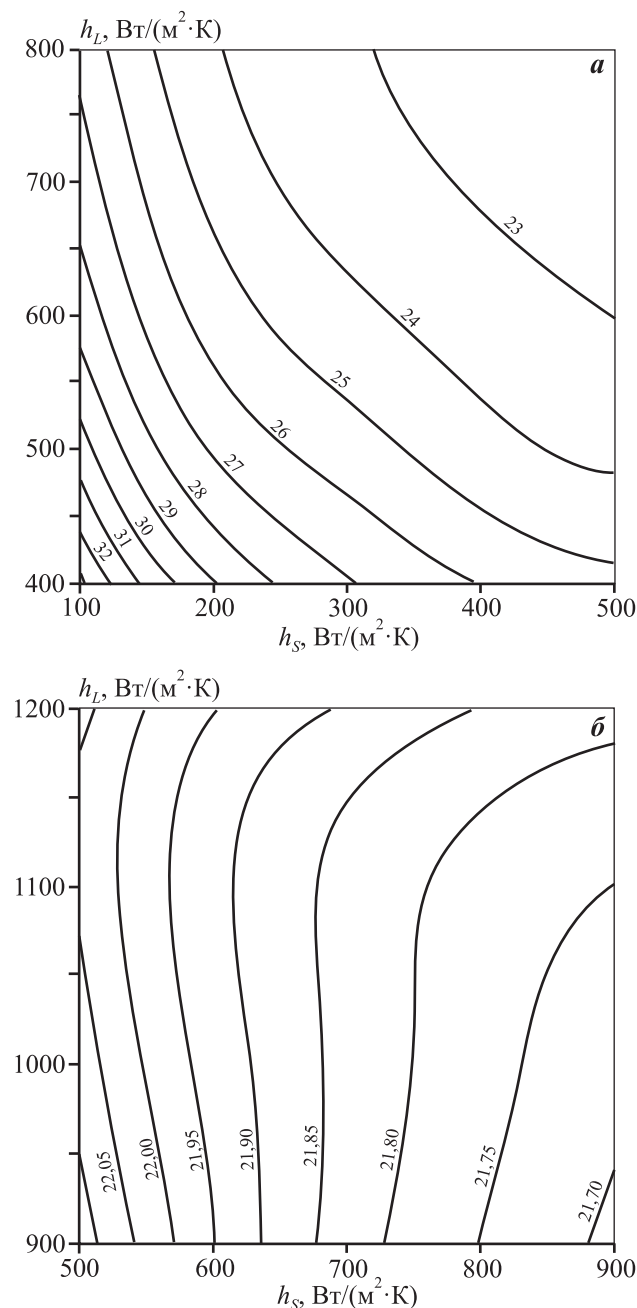
где  $t_p^{ij}$  и  $t_3^{ij}$  — соответственно расчетная и экспериментально определенная температуры в момент времени  $i$  (от 1 до 1500 с) для термопары  $j$  (от 1 до 11). Функция ошибок отражает среднюю разницу между экспериментальными и расчетными значениями температуры (в  $^\circ\text{C}$ ) в форме. Эта величина нагляднее, чем вычисляемая по уравнению (1) функция ошибок Err.

Расчетные значения  $t_{\text{Err}}$  ( $^\circ\text{C}$ ) для областей значений  $h_L$  от 400 до  $800\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  и  $h_S$  от 100 до  $500\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  представлены на рис. 6, а. Можно видеть, что величина ошибки уменьшается при увеличении  $h_L$  и  $h_S$  и искомая величина коэффициента теплопередачи имеет более высокое зна-



**Рис. 5.** Общий вид графика зависимости коэффициента теплопередачи от температуры

чение. На рис. 6, б приведены результаты расчета  $t_{\text{Err}}$  ( $^\circ\text{C}$ ) для  $h_L = 900 \div 1200\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  и  $h_S = 500 \div 900\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ . В области этих значений коэффициента теплопередачи величина функции ошибок практически не меняется и находится в пределах  $21,6\text{—}22,1^\circ\text{C}$ . Причина этого может заключаться в небольшом смещении положения термопар при проведении эксперимента относительно расчетных точек в модели или в незначительном разли-



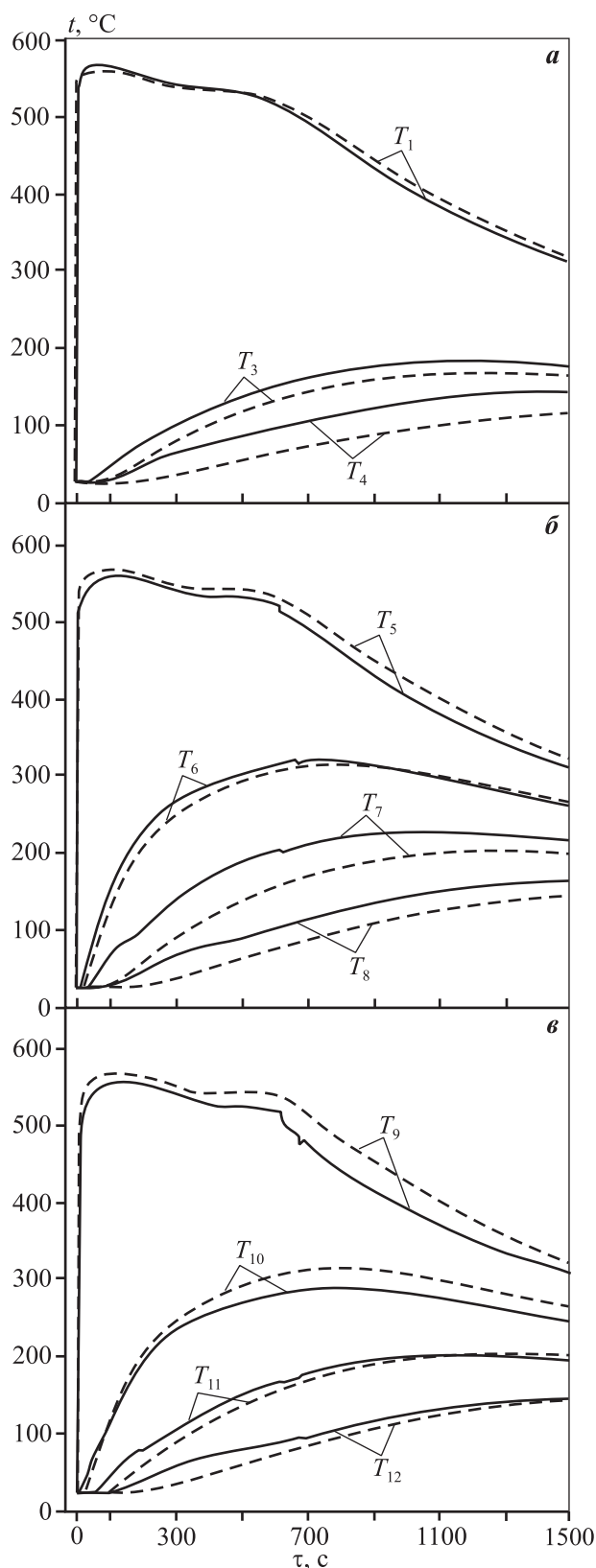
**Рис. 6.** Расчетные величины  $t_{\text{Err}}$  ( $^\circ\text{C}$ ) для областей значений  $h_L = 400 \div 800$ ,  $h_S = 100 \div 500\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  (а) и  $h_L = 900 \div 1200$ ,  $h_S = 500 \div 900\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  (б)

ции теплофизических свойств материалов, использованных при моделировании и в экспериментах.

Значение функции ошибок неодинаково как для термопар, находящихся на разных уровнях (по высоте), так и для термопар, установленных на одном уровне, но располагающихся на различном расстоянии от поверхности отливки. Наиболее важными являются показания термопар, размещенных непосредственно на границе контакта металла с формой ( $T_1$ ,  $T_5$ ,  $T_9$ ), — минимальное значение функции ошибок для них было получено при  $h_L = 900$  и  $h_S = 600$  Вт/(м<sup>2</sup>·К).

На рис. 7 показаны экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые) кривые охлаждения для термопар  $T_1$ — $T_{12}$  (кроме  $T_2$ ) при  $h_L = 900$  и  $h_S = 600$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). Можно видеть, что для термопар на нижнем уровне  $T_3$ ,  $T_4$  (рис. 7, а) и среднем уровне  $T_7$ ,  $T_8$  (рис. 7, б), находящихся на расстоянии 20 и 30 мм от границы раздела отливка—форма, расчетные кривые охлаждения значительно отличаются от экспериментальных. Для термопар нижнего и среднего уровней, расположенных у поверхности раздела отливка—форма ( $T_1$ ,  $T_5$ ,  $T_6$ ), расчетные и экспериментальные кривые охлаждения практически совпадают. Для термопар верхнего уровня  $T_9$ — $T_{12}$  (рис. 7, в) наблюдается обратная картина. Большие отклонения расчетных кривых охлаждения от экспериментальных отмечаются для термопар, приближенных к поверхности раздела отливка—форма ( $T_9$ ,  $T_{10}$ ). Для термопар, находящихся на расстоянии 20 мм ( $T_{11}$ ) и 30 мм ( $T_{12}$ ), отклонения расчетных и экспериментальных кривых значительно меньше.

Коэффициент теплопередачи меняется по высоте отливки. Причина этого явления заключается в том, что металлостатическое давление и пластичность затвердевшего слоя отливки оказывают влияние на величину воздушного зазора между металлом и формой [22]. На рис. 8 представлены результаты измерения диаметров отливки, изготовленной в ходе эксперимента, и литейной модели, по которой получали полость формы, в зависимости от высоты. Можно видеть, что в нижней части диаметры отливки и модели практически совпадают. Это связано с прижатием формирующейся твердой корки в отливке к стенке формы под действием металлостатического давления (максимального в нижней части отливки). В верхней части отливки, где металлостатическое давление значительно меньше, разница между диаметрами модели и отливки значительно больше. Следова-



**Рис. 7.** Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые) кривые охлаждения для термопар  $T_1$ — $T_{12}$  (кроме  $T_2$ ) при  $h_L = 900$  и  $h_S = 600$  Вт/(м<sup>2</sup>·К)

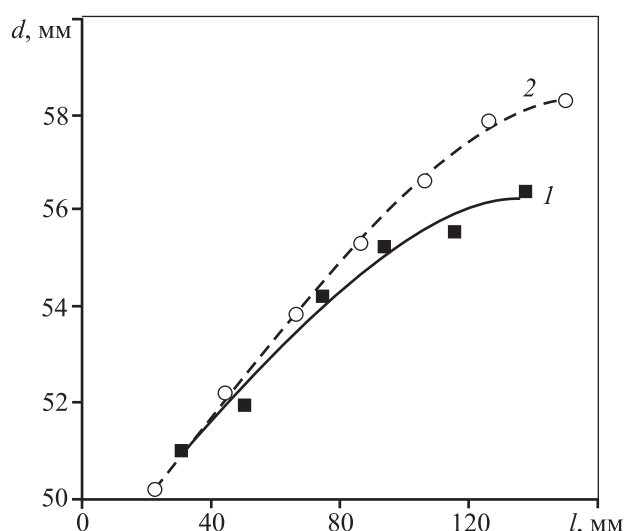


Рис. 8. Диаметры ( $d$ ) отливки, полученной в ходе эксперимента (1), и модели, по которой получали полость формы (2), в зависимости от их высоты ( $l$ )

тельно, в процессе затвердевания зазор между отливкой и формой больше в верхней части, а значит, и коэффициент теплопередачи в верхней части отливки меньше, чем в нижней.

Использование теплофизических свойств сплава АК7ч и формы из ХТС на фурановом связующем, взятых из базы данных программы «ProCast», позволяет получать достоверное распределение температур в форме. Расчетные кривые охлаждения по данным 11 термпар отличаются от экспериментальных кривых охлаждения не более чем на 22 °С. При этом значение коэффициента теплопередачи, дающее такой результат, находится в достаточно широком интервале.

Для более точного совпадения экспериментальных и расчетных кривых охлаждения необходимо использовать экспериментально определенные теплофизические свойства сплава и материала формы.

## Заключение

Путем сопоставления экспериментальных и расчетных кривых охлаждения определена величина коэффициента теплопередачи при получении цилиндрической отливки диаметром 50 мм из алюминиевого сплава АК7ч (А356) в форме из ХТС на фурановом связующем. Были получены следующие результаты:

1) с использованием теплофизических свойств формы (взятых из работы [18]) и сплава (вычисленных с помощью термодинамической базы дан-

ных программы «ProCast») определены коэффициенты теплопередачи между отливкой и формой в диапазонах выше температуры ликвидуса  $h_L = 900 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  и ниже температуры солидуса  $h_S = 600 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ , обеспечивающие значение функции ошибок, отражающей разницу между экспериментальными и расчетными значениями температуры в форме, не более 22 °С;

2) установлено, что изменение коэффициента теплопередачи в пределах  $h_L = 900\div 1200 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  и  $h_S = 500\div 900 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$  при моделировании процесса литья в формы из ХТС практически не влияет на среднюю величину функции ошибок, которая остается равной ~22 °С;

3) обнаружено изменение коэффициента теплопередачи по высоте отливки, связанное с различной величиной металлостатического давления, действующего на формирующуюся корку металла во время затвердевания.

Подтверждено, что для получения результатов моделирования, адекватных эксперименту, можно использовать расчетные теплофизические характеристики сплава и свойства формы из работы [18].

*Работа проводилась при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (конкурс 2016–2018 гг.).*

## Литература

1. Тихомиров М.Д. Сравнение тепловых задач в системах моделирования литейных процессов «Полигон» и ProCast // Компьютерное моделирование литейных процессов: Сб. тр. Вып. 2. СПб.: ЦНИИМ, 1996. С. 22.
2. Тихомиров М.Д. Моделирование тепловых и усадочных процессов при затвердевании отливок из высокопрочных алюминиевых сплавов и разработка системы компьютерного анализа литейной технологии: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГПУ, 2004.
3. Боровков А.И., Бурдаков С.Ф., Клявин О.И., Мельникова М.П., Михайлов А.А., Немов А.С., Пальмов В.А., Силина Е.Н. Компьютерный инжиниринг: Учеб. пос. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012.
4. Wang D., Zhou C., Xu G., Huaiyuan A. Heat transfer behavior of top side-pouring twin-roll casting // J. Mater. Process. Technol. 2014. Vol. 214. P. 1275–1284.
5. Griffiths W.D., Kawai K. The effect of increased pressure on interfacial heat transfer in the aluminium gravity

- die casting process // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. Iss. 9. P. 2330—2339.
6. Sun Z., Hu H., Niu X. Determination of heat transfer coefficients by extrapolation and numerical inverse methods in squeeze casting of magnesium alloy AM60 // *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211. P. 1432—1440.
  7. Nishida Y., Droste W., Engler S. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap // *Metall. Mater. Trans. B.* 1986. Vol. 17B. P. 833—844.
  8. Bouchard D., Leboeuf S., Nadeau J.P., Guthrie R.I.L., Isac M. Dynamic wetting and heat transfer at the initiation of aluminum solidification on copper substrates // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. Iss. 8. P. 1923—1933.
  9. Lu S.-L., Xiao F.-R., Zhang S.-J., Mao Y.-W., Liao B. Simulation study on the centrifugal casting wet-type cylinder liner based on ProCAST // *Appl. Therm. Eng.* 2014. Vol. 73. P. 512—521.
  10. Chen L., Wang Y., Peng L., Fu P., Jiang H. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. Vol. 54. P. 196—203.
  11. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A., Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis // *Appl. Therm. Eng.* 2015. Vol. 78. P. 682—694.
  12. Zhang L., Li L., Ju H., Zhu B. Inverse identification of interfacial heat transfer coefficient between the casting and metal mold using neural network // *Energy Convers. Manag.* 2010. Vol. 51. P. 1898—1904.
  13. Sutaria M., Gada V.H., Sharma A., Ravi B. Computation of feed-paths for casting solidification using level-set-method // *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. P. 1236—1249.
  14. Baghani A., Davami P., Varahram N., Shabani M.O. Investigation on the effect of mold constraints and cooling rate on residual stress during the sand-casting process of 1086 steel by employing a thermomechanical model // *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 1157—1169.
  15. Bertelli F., Cheung N., Garcia A. Inward solidification of cylinders: Reversal in the growth rate and microstructure evolution // *Appl. Therm. Eng.* 2013. Vol. 61. P. 577—582.
  16. Martorano M.A., Capocchi J.D.T. Heat transfer coefficient at the metal-mould interface in the unidirectional solidification of Cu—8%Sn alloys // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2000. Vol. 43. P. 2541—2552.
  17. Griffiths W.D. A model of the interfacial heat-transfer coefficient during unidirectional solidification of an aluminum alloy // *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. Vol. 31B. Iss. 2. P. 285—295.
  18. Midea T., Shah J.V. Mold material thermophysical data // *AFS Trans.* 2002. Vol. 110. P. 121—136.
  19. Yu K.-O. Modeling for casting and solidification processing. N.Y.: CRC Press, 2001.
  20. Bakhtiyarov S.I., Overfelt R.A., Teodorescu S.G. Electrical and thermal conductivity of A319 and A356 aluminum alloys // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 4643—4648.
  21. Bencomo A.I., Bisbal R.I., Morales R. Simulation of the aluminum alloy A356 solidification cast in cylindrical permanent molds // *Revista Matéria.* 2008. Vol. 13. No. 2. P. 294—303.
  22. El-Mahallawy N.A., Assar A.M. Metal-mould heat transfer coefficient using end-chill experiments // *J. Mater. Sci. Lett.* 1988. Vol. 7. P. 205—208.

## References

1. Tikhomirov M.D. Sravnenie teplovykh zadach v sistemakh modelirovaniya liteinykh protsessov «Poligon» i ProCast [Comparison of thermal problems in «Poligon» and «Pro-Cast» simulation software]. In: *Komp'yuternoe modelirovanie liteinykh protsessov [Computer simulation of casting processes]*: Collection of materials. Vol. 2. St. Petersburg: TsNIIM, 1996. P. 22.
2. Tikhomirov M.D. Modelirovanie teplovykh i usadochnykh protsessov pri zatverdevanii otливok iz vysokoprochnykh alyuminievykh splavov i razrabotka sistemy komp'yuternogo analiza liteinoi tekhnologii [Simulation of thermal and shrinkage processes during solidification and developing of computer analysis model of cast technology]: Abstract of the dissertation of the PhD. St. Petersburg: SPbSPU, 2004.
3. Borovkov A.I., Burdakov S.F., Klyavin O.I., Mel'nikova M.P., Mikhailov A.A., Nemov A.S., Pal'mov V.A., Silina E.N. Komp'yuternyi inzhiniring [Computer engineering]. St. Petersburg: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2012.
4. Wang D., Zhou C., Xu G., Huaiyuan A. Heat transfer behavior of top side-pouring twin-roll casting. *J. Mater. Process. Technol.* 2014. Vol. 214. P. 1275—1284.
5. Griffiths W.D., Kawai K. The effect of increased pressure on interfacial heat transfer in the aluminium gravity die casting process. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. Iss. 9. P. 2330—2339.
6. Sun Z., Hu H., Niu X. Determination of heat transfer coefficients by extrapolation and numerical inverse methods in squeeze casting of magnesium alloy AM60. *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211. P. 1432—1440.
7. Nishida Y., Droste W., Engler S. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap. *Metall. Mater. Trans. B.* 1986. Vol. 17B. P. 833—844.

8. Bouchard D., Leboeuf S., Nadeau J.P., Guthrie R.I.L., Isac M. Dynamic wetting and heat transfer at the initiation of aluminum solidification on copper substrates. *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44. Iss. 8. P. 1923—1933.
9. Lu S.-L., Xiao F.-R., Zhang S.-J., Mao Y.-W., Liao B. Simulation study on the centrifugal casting wet-type cylinder liner based on ProCAST. *Appl. Therm. Eng.* 2014. Vol. 73. P. 512—521.
10. Chen L., Wang Y., Peng L., Fu P., Jiang H. Study on the interfacial heat transfer coefficient between AZ91D magnesium alloy and silica sand. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. Vol. 54. P. 196—203.
11. Palumbo G., Piglionico V., Piccininni A., Guglielmi P., Sorgente D., Tricarico L. Determination of interfacial heat transfer coefficients in a sand mould casting process using an optimised inverse analysis. *Appl. Therm. Eng.* 2015. Vol. 78. P. 682—694.
12. Zhang L., Li L., Ju H., Zhu B. Inverse identification of interfacial heat transfer coefficient between the casting and metal mold using neural network. *Energy Conv. Manag.* 2010. Vol. 51. P. 1898—1904.
13. Sutaria M., Gada V.H., Sharma A., Ravi B. Computation of feed-paths for casting solidification using level-set-method. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. P. 1236—1249.
14. Baghani A., Davami P., Varahram N., Shabani M.O. Investigation on the effect of mold constraints and cooling rate on residual stress during the sand-casting process of 1086 steel by employing a thermomechanical model. *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 1157—1169.
15. Bertelli F., Cheung N., Garcia A. Inward solidification of cylinders: Reversal in the growth rate and microstructure evolution. *Appl. Therm. Eng.* 2013. Vol. 61. P. 577—582.
16. Martorano M.A., Capocchi J.D.T. Heat transfer coefficient at the metal-mould interface in the unidirectional solidification of Cu—8%Sn alloys. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2000. Vol. 43. P. 2541—2552.
17. Griffiths W.D. A model of the interfacial heat-transfer coefficient during unidirectional solidification of an aluminum alloy. *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. Vol. 31B. Iss. 2. P. 285—295.
18. Midea T., Shah, J.V. Mold material thermophysical data. *AFS Trans.* 2002. Vol. 110. P. 121—136.
19. Yu K.-O. Modeling for casting and solidification processing. N.Y.: CRC Press, 2001.
20. Bakhtiyarov S.I., Overfelt R.A., Teodorescu S.G. Electrical and thermal conductivity of A319 and A356 aluminum alloys. *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. P. 4643—4648.
21. Bencomo A.I., Bisbal R.I., Morales R. Simulation of the aluminum alloy A356 solidification cast in cylindrical permanent molds. *Revista Matéria.* 2008. Vol. 13. No. 2. P. 294—303.
22. El-Mahallawy N.A., Assar A.M. Metal-mould heat transfer coefficient using end-chill experiments. *J. Mater. Sci. Lett.* 1988. Vol. 7. P. 205—208.

## КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСКАТКИ ФЛАНЦА НА ЗАГОТОВКЕ ИЗ ЛАТУНИ Л63

© 2016 г. **В.Н. Востров, П.В. Кононов, В.С. Модестов, И.Н. Логинов**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

*Статья поступила в редакцию 12.11.14 г., доработана 31.10.15 г., подписана в печать 09.11.15 г.*

Построена математическая модель процесса холодной раскатки фланца на цилиндрической заготовке из сплава Л63. Проанализированы напряженные и деформированные состояния заготовки на трех этапах формообразования детали с фланцем. Установлено, что на первом этапе наиболее проблемна, с точки зрения возможности разрушения заготовки, область основания сформированного конуса. На втором и заключительном этапах формообразования фланца опасными являются торцевая поверхность фланца и цилиндрическая поверхность ступицы раскатной детали.

**Ключевые слова:** холодная раскатка, деталь с фланцем, сплав Л63, конечно-элементное моделирование.

**Востров В.Н.** — докт. техн. наук, профессор кафедры машин и технологий обработки металлов давлением Санкт-Петербургского политехнического университета (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29). Тел.: (812) 552-95-30. E-mail: [vostrov-vn@mail.ru](mailto:vostrov-vn@mail.ru).

**Кононов П.В.** — инженер этой кафедры. E-mail: [KPV710@rambler.ru](mailto:KPV710@rambler.ru).

**Модестов В.С.** — вед. инженер кафедры механики и процессов управления того же вуза. Тел./факс: (812) 552-77-78 (доб. 217). E-mail: [vmodestov@spbstu.ru](mailto:vmodestov@spbstu.ru).

**Логинов И.Н.** — вед. инженер кафедры механики и процессов управления того же вуза. Тел./факс: (812) 552-77-78 (доб. 213). E-mail: [Loginov\\_IN@spbstu.ru](mailto:Loginov_IN@spbstu.ru).

**Для цитирования:** Востров В.Н., Кононов П.В., Модестов В.С., Логинов И.Н. Конечно-элементное моделирование процесса раскатки фланца на заготовке из латуни Л63 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 52–60. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-52-60](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-52-60).

*Vostrov V.N., Kononov P.V., Modestov V.S., Loginov I.N.*

### Finite element simulation of flange rolling on the L63 brass workpiece

The paper develops a mathematical model of the flange cold rolling process on the cylindrical workpiece made of L63 alloy. It analyzes stressed and strained states of the workpiece during three stages of a flanged piece forming. It is found that at the first stage the base area of the formed cone is most problematic in terms of possible workpiece destruction. Risks at the second and the final stage of flange forming are in the flange end surface and cylindrical hub surface of the rolling component.

**Keywords:** cold rolling, flanged piece, L63 alloy, finite-element simulation.

**Vostrov V.N.** — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of technology constructional materials and material science, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University (195251, Russia, St. Petersburg, Politeknicheskaya str., 29). E-mail: [vostrov-vn@mail.ru](mailto:vostrov-vn@mail.ru).

**Kononov P.V.** — engineer of Department of technology constructional materials and material science, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University. E-mail: [KPV710@Rambler.ru](mailto:KPV710@Rambler.ru).

**Modestov V.S.** — lead engineer of Department of mechanics and control processes, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University. E-mail: [vmodestov@spbstu.ru](mailto:vmodestov@spbstu.ru).

**Loginov I.N.** — lead engineer of Department of mechanics and control processes, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University. E-mail: [Loginov\\_IN@spbstu.ru](mailto:Loginov_IN@spbstu.ru).

**Citation:** Vostrov V.N., Kononov P.V., Modestov V.S., Loginov I.N. Konechno-elementnoe modelirovanie protsessa raskatki flantsa na zagotovke iz latuni L63. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 52–60. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-52-60](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-52-60).

## Введение

Исследование внутренних механических напряжений и деформаций в материалах имеет как фундаментальное научное, так и прикладное зна-

чение. Знание их величин при формоизменении заготовок способствует рациональному построению технологических процессов, выявлению и

устранению причин возникновения трещин в заготовках и готовых деталях, определению наклепа и остаточных напряжений [1, 2] поверхностного слоя деталей.

В настоящее время анализ напряженно-деформированного состояния изделий [3–8] осуществляется в программных комплексах — таких, как ANSYS, ABAQUS, QForm, DEFORM, Simufact Forming и др. [9], основанных на методе конечных элементов. Точность выполнения расчетов при компьютерном моделировании определяется достоверностью задаваемых исходных данных и адекватностью математической модели сопротивления деформации. Достоверность моделирования подтверждается экспериментами [10]. Программный комплекс ANSYS на текущий момент является лидером в области компьютерного моделирования [11].

Детали с фланцами широко используются в машиностроении [12–17] и промышленном строительстве.

В мировой литературе отсутствуют публикации, посвященные анализу напряженных и деформированных состояний заготовки из сплава Л63 в процессе холодной раскатки фланца. Поэтому цель данной работы — конечно-элементное моделирование процессов раскатки фланцев на цилиндрических заготовках из латуни Л63 в программном комплексе ANSYS с использованием программы LS-DYNA как решателя и оценка ресурса пластичности заготовки.

## Методика исследований

Технологическая схема процесса раскатки трубчатой заготовки представлена на рис. 1, 3, 5, 7 [18, 19].

Формообразование детали с фланцем выполняют в три стадии. В исходном состоянии первый деформирующий валок 1 устанавливают под углом  $\beta_1$  к оси приводной матрицы 2, а второй деформирующий валок 6 — под углом  $\alpha$  (рис. 1). Исходную трубчатую заготовку 3 одевают на стержневой участок выталкивателя 4 и размещают в приводной матрице 2. Высота деформируемого участка заготовки равна  $l_d$ , длина ее базового участка —  $l_n$ . Опора выталкивателя 5 подводится к выталкивателю 4 и вводится с ним в контакт для повышения жесткости системы «заготовка—инструмент». Наружный диаметр базового участка заготовки —  $D_n$ , внутренний диаметр —  $D_{вн}$ , диаметр деформиру-

емого участка —  $D_d$ . В исходном состоянии заготовка под раскатку имеет вид, представленный на рис. 2.

На первой стадии раскатки детали с фланцем (рис. 3) приводную матрицу 2 с заготовкой 3 приводят во вращение. Вторым деформирующим валком 6 подводят к заготовке 3. В процессе деформирования выставленной части заготовки осуществляют ротационную высадку и формируют усеченный конус (рис. 4).

На второй стадии раскатки (рис. 5) формируется предварительный фланец. При этом первый деформирующий валок 1 устанавливают под углом  $\beta_2$  к оси приводной матрицы 2. Заготовка приобретает форму, показанную на рис. 6.

На заключительной стадии (рис. 7) раскатывают предварительный фланец вторым раскатным

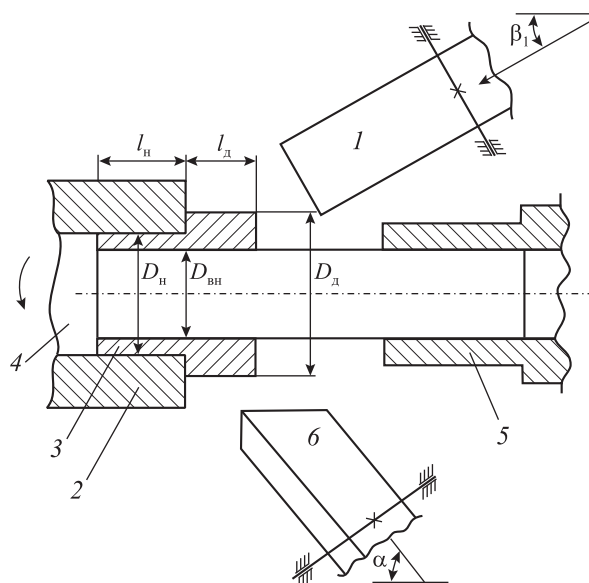
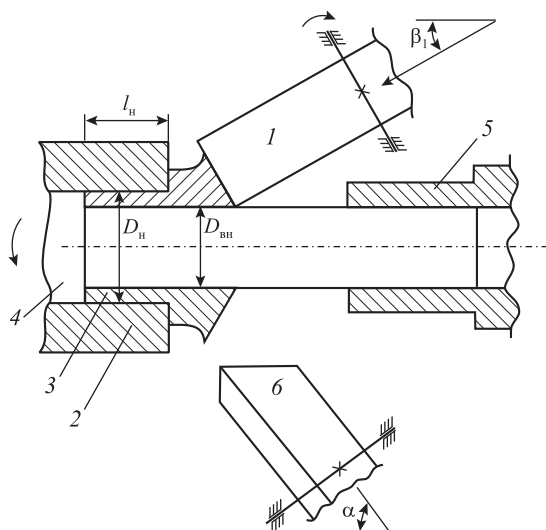


Рис. 1. Исходное положение раскатных валков



Рис. 2. Заготовка под раскатку детали с фланцем



**Рис. 3.** Первая стадия формообразования детали с фланцем



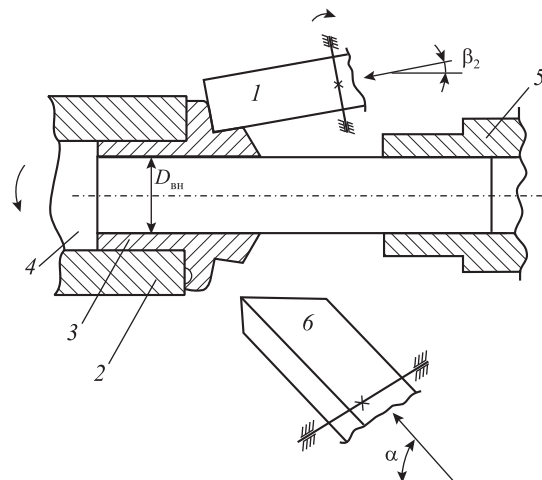
**Рис. 4.** Конус, раскатанный на первой стадии формообразования детали с фланцем

валком 6, установленным под углом  $\alpha$  к оси приводной матрицы 2, и заготовка приобретает требуемую форму (рис. 8).

На рис. 7 использованы следующие обозначения:  $h_{\text{ф}}$  – высота фланца,  $l_{\text{в}}$  – длина ступицы,  $D_{\text{в}}$  – наружный диаметр ступицы,  $D_{\text{ф}}$  – наружный диаметр фланца.

Химический состав латуни Л63 – материала исследуемой детали – составляет по ГОСТ 15527, %: 62–65 Cu, примеси (не более) – 0,2 Fe, 0,07 Pb, 0,005 Sb, 0,002 Bi, 0,01 P, другие примеси – 0,5 %, Zn – остальное.

Механические характеристики сплава Л63: модуль Юнга  $E = 1,16 \cdot 10^5$  МПа (при  $t = 20$  °С), коэффициент Пуассона  $\nu = 0,364$ , относительное удлинение – 30÷40 %, предел текучести  $\sigma_{0,2} = 100 \div 140$  МПа, предел прочности  $\sigma_{\text{в}} = 480 \div 550$  МПа.



**Рис. 5.** Второй этап формообразования фланца



**Рис. 6.** Заготовка после второго этапа формирования фланца

Значение параметра гранецентрированной кубической решетки сплава Л63 –  $a = 0,3650 \pm 0,0001$  нм – больше, чем у чистой меди, что характерно для твердого раствора цинка в меди.

Кривая упрочнения латуни Л63 (рис. 9) получена на экспериментальном комплексе «Gleeble-3800» при комнатной температуре в диапазоне скоростей деформации, соответствующих процессу раскатки детали с фланцем.

При построении математической модели процесса холодной раскатки фланца на образующей поверхности цилиндрической заготовки принимаем следующие допущения:

- материал подчиняется в упругом состоянии закону Гука и ассоциативному закону течения в пластическом состоянии;
- немонотонный процесс объемного формообразования заменяется рядом монотонных процессов;
- полная скорость деформации  $\{\dot{\epsilon}\}$  включает

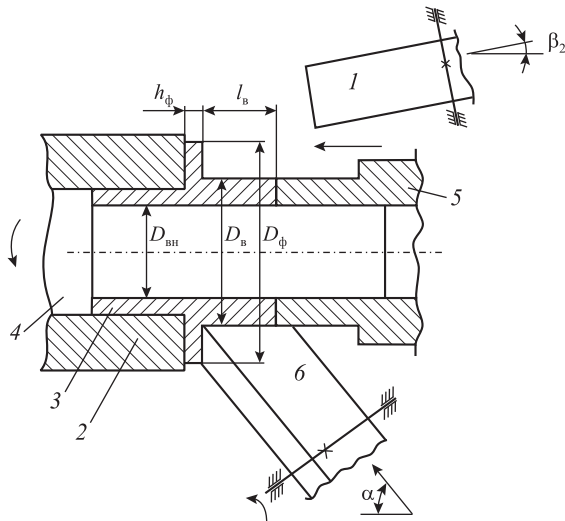


Рис. 7. Заключительная стадия раскатки детали с фланцем



Рис. 8. Раскатанная деталь с фланцем

скорость упругой деформации  $\{\dot{\epsilon}^e\}$  и скорость пластической деформации  $\{\dot{\epsilon}^p\}$ :

$$\{\dot{\epsilon}\} = \{\dot{\epsilon}^e\} + \{\dot{\epsilon}^p\}; \quad (1)$$

- напряжение текучести  $\sigma_{0,2}$  является функцией интенсивности деформации  $\epsilon_i$ ;
- используется билинейная модель упругопластического материала. Критерий начала текучести (переход из упругого в пластическое состояние) оценивается по критерию Мизеса, согласно которому текучесть начинается при достижении величины эквивалентного напряжения  $\sigma_i$ , превышающей предел текучести материала [19]:

$$\sigma_i = \left\{ \frac{1}{2} [(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2)] \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

На кафедре механики и процессов управления

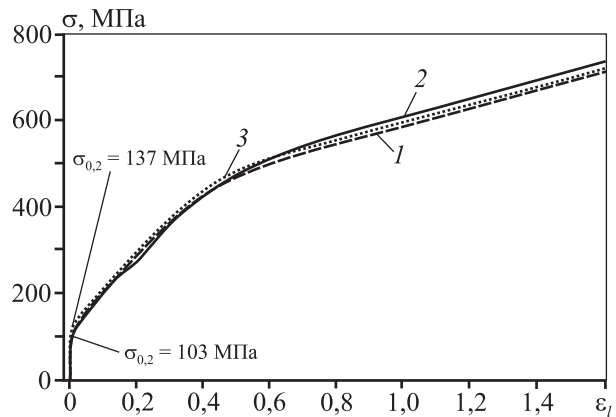


Рис. 9. Зависимости истинных напряжений от истинных деформаций для сплава Л63, полученные растяжением при различных скоростях деформации  $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$  (1),  $0,5 \text{ с}^{-1}$  (2),  $15 \text{ с}^{-1}$  (3)

Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого создан программный комплекс на основе ANSYS и LS-DYNA [19–21]. Программа адаптирована для расчета процесса ротационного формообразования деталей с фланцем, причем инструмент представлен в виде абсолютно твердого тела для уменьшения времени расчета.

Граничные условия заданы следующим образом. На свободных поверхностях, где нет контакта заготовки с раскатным валком, матрицей и оправкой, заданы нулевые силовые условия в виде сил, действующих по нормали к поверхности:  $\{P\} = 0$ . Для контактных точек напряжения, действующие по нормали к поверхности, определяются по формуле

$$\sigma_N = \sigma_{xx} \sin^2 \alpha + \sigma_{yy} \cos^2 \alpha - 2\sigma_{xy} \alpha \cos \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — угол наклона контактной поверхности в анализируемой точке.

Условие  $\sigma_N > 0$  дает основание судить о возможном сходе точки с контактной поверхности и необходимости в дальнейшем рассматривать ее как точку свободной поверхности [19].

Контактное трение формирует очаг деформации. Усилие трения и вызываемые им на контактных поверхностях касательные напряжения зависят от прочностных показателей металла, нормального к контактной поверхности напряжения, шероховатости инструмента, вязкости смазочной среды, скорости скольжения в зоне контакта, толщины смазочной прослойки, температурного поля, возникающего в поверхностном смазочном слое, и других факторов.

Для ротационных процессов показатель трения на контактных поверхностях ( $\tau_k$ ) рекомендуется определять по закону Зибеля как долю ( $\nu$ ) предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) формообразуемого металла со знаком, противоположным знаку скорости течения материала на поверхности контакта [19, 22]:

$$\tau_k = \nu \sigma_s. \quad (4)$$

Вывод результатов вычислений в комплексе ANSYS производится в виде цветового отображения (эпюр) градиентов физических величин. Данный способ удобен для определения значений деформаций и напряжений в исследуемых зонах модели.

## Результаты и их обсуждение

В ходе расчетов были определены параметры процесса раскатки: скорость вращения ( $n$ ) и подача раскатных валков ( $S$ ). По результатам расчетов выбран наиболее рациональный режим раскатки, с точки зрения технологичности и обеспечения условий прочности, на каждом этапе формирования фланца ( $n = 60 \div 120$  об/мин,  $S = 0,1 \div 0,5$  мм/об).

Распределение напряжений и деформаций в заготовке из сплава ЛБ3 на первой стадии формообразования детали с фланцем показано на рис. 10.

Напряженное и деформированное состояния заготовки на второй стадии раскатки представлены на рис. 11, а на заключительной стадии раскатки — на рис. 12.

Степень использования ресурса пластичности вычислялась по формуле В.Л. Колмогорова [23]:

$$\psi = \sum_{q=1}^n \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon_p}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_q$  — логарифмическая степень деформации на  $q$ -м цикле деформирования заготовки в процессе раскатки;  $\varepsilon_p$  — логарифмическая степень деформации, соответствующая моменту разрушения.

Запас пластичности определялся следующим образом [24]:

$$\Delta\psi_{ij} = 1 - \psi_{ij}, \quad (6)$$

где  $\psi_{ij} = \varepsilon_{ij}/\varepsilon_{pi}$  — степень использования пластичности на  $i$ -м этапе раскатки в  $j$ -й области заготовки.

Степень использования ресурса пластичности и запас пластичности в процессе холодной раскатки детали с фланцем из латуни ЛБ3 представлены в табл. 1. Номера характерных областей заготовки соответствуют рис. 10—12.

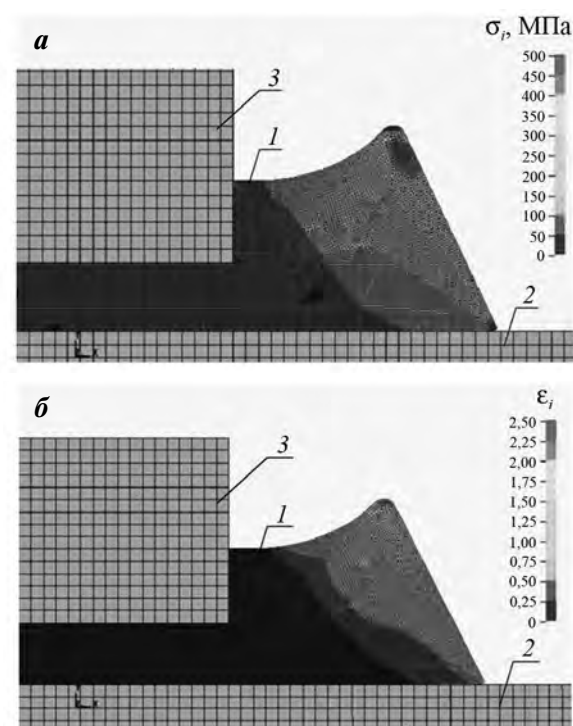


Рис. 10. Распределение напряжений (а) и деформаций (б) в заготовке из сплава ЛБ3

на первой стадии формообразования фланца

1 — заготовка, 2 — ось, 3 — матрица

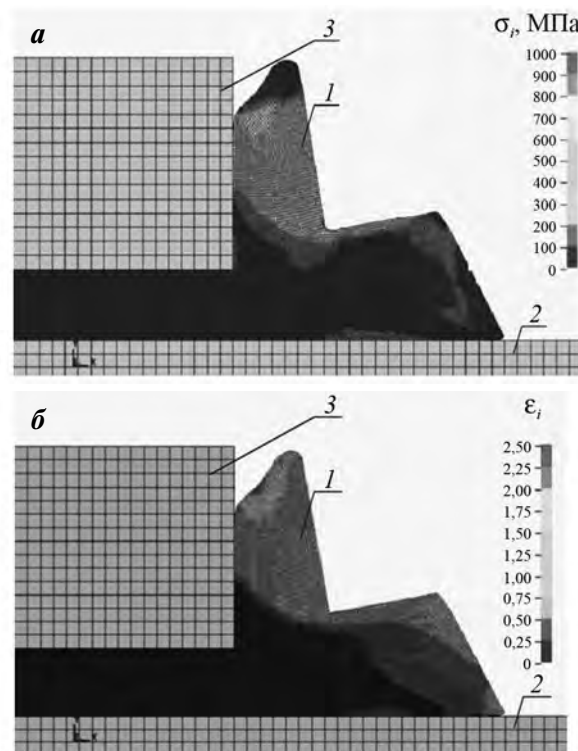


Рис. 11. Напряженное (а) и деформированное (б) состояния заготовки из сплава ЛБ3

на второй стадии раскатки детали с фланцем

1 — заготовка, 2 — ось, 3 — матрица

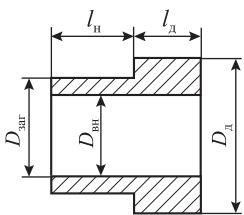
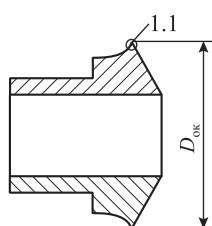
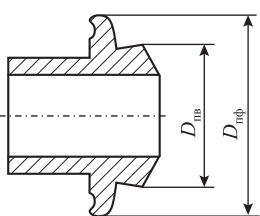
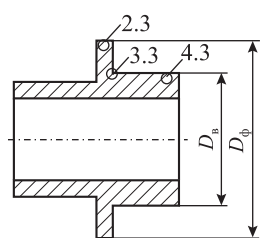
Таблица 1

Степень использования ресурса пластичности и запас пластичности в процессе холодной раскатки детали с фланцем из латуни Л63

| Область заготовки<br>( <i>j</i> ) | Степень использования ресурса пластичности |                         |                         | Запас пластичности            |                               |                               |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                                   | 1 стадия<br>$\Psi_{1j}$                    | 2 стадия<br>$\Psi_{2j}$ | 3 стадия<br>$\Psi_{3j}$ | 1 стадия<br>$\Delta\Psi_{1j}$ | 2 стадия<br>$\Delta\Psi_{2j}$ | 3 стадия<br>$\Delta\Psi_{3j}$ |
| 1                                 | 0,26                                       | 0,42                    | 0,55                    | 0,74                          | 0,58                          | 0,45                          |
| 2                                 | 0,34                                       | 0,53                    | 0,62                    | 0,66                          | 0,47                          | 0,38                          |
| 3                                 | 0,22                                       | 0,37                    | 0,46                    | 0,78                          | 0,63                          | 0,54                          |

Таблица 2

Стадии холодной раскатки детали с фланцем

| Размеры исходной заготовки, мм                                                                                                                           | Формообразование конуса (1 стадия)                                                                             | Формообразование предварительного фланца (2 стадия)                                                             | Формообразование фланца требуемой формы (3 стадия)                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>$l_n = 25, l_d = 20,$<br>$D_d = 45, D_{вн} = 25,$<br>$D_{ар} = 35$ | <br>$D_{ок} = 56 \text{ мм}$ | <br>$D_{пф} = 62 \text{ мм}$ | <br>$D_{ф} = 68 \text{ мм}$ |

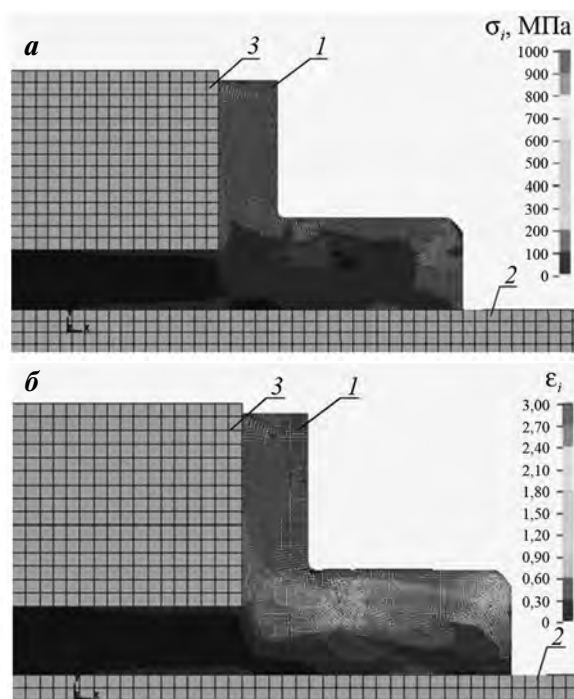


Рис. 12. Распределение напряжений (а) и деформаций (б) в детали из сплава Л63

на заключительной стадии раскатки детали с фланцем  
1 – заготовка, 2 – ось, 3 – матрица

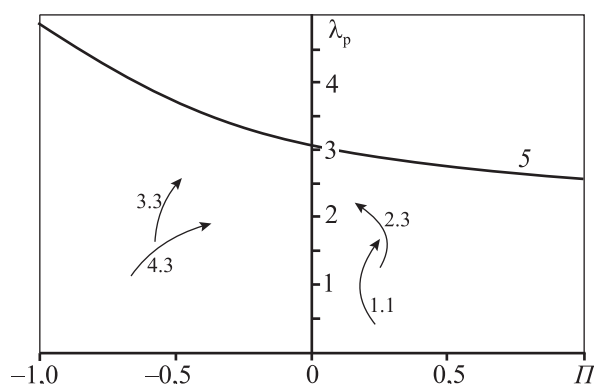
Диаграмма пластичности латуни Л63 ( $\lambda_p, \Pi$ ) и пути деформирования исследуемых областей заготовки в процессе ее раскатки показаны на рис. 13, где  $l_p = \sqrt{3}\epsilon_p$  – степень деформации сдвига. Показатель напряженного состояния имеет вид [23]

$$\Pi = 3\sigma_0/\sigma_i, \quad (7)$$

где  $\sigma_0 = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$  – гидростатическое давление;  $\sigma_i$  – интенсивность напряжений.

Экспериментальное построение кривой предельного состояния образцов (диаграммы пластичности), соответствующей различным схемам нагружения, выполнялось с использованием стандартного испытательного оборудования – комплекса «Instrop-8850» (НПО «Политехтест», г. Санкт-Петербург). Реализованы следующие схемы нагружения: одноосное растяжение; совместное одноосное растяжение и кручение; кручение; совместное одноосное сжатие и кручение; одноосное сжатие.

В качестве примера в табл. 2 представлены форма и размеры заготовки на трех стадиях холодной раскатки детали с фланцем из латуни Л63. Соотношение диаметров фланца и ступицы у формируемой детали равно  $D_{ф}/D_{б} = 1,6$ .



**Рис. 13.** Диаграмма пластичности латуни Л63 (кр. 5) и пути деформирования частиц материала в исследуемых областях заготовки (показаны стрелками)

- 1.1 – первая область на первой стадии раскатки  
 2.3 – вторая область на третьей стадии раскатки  
 3.3 – третья область на третьей стадии раскатки  
 4.3 – четвертая область на третьей стадии раскатки

Максимально допустимый диаметр фланца требуемой формы, полученный раскаткой на третьей стадии, равен  $D_{\text{ф}} = 68$  мм. При этом значение суммарной степени деформации сдвига в области 1 интенсивного деформирования составляет  $\lambda_{1\text{max}} = 1,7 < \lambda_{1\text{p}} = 2,8$ , в области 2 –  $\lambda_{2\text{max}} = 2,2 < \lambda_{2\text{p}} = 2,9$ , в опасной области 3 –  $\lambda_{3\text{max}} = 2,7 < \lambda_{3\text{p}} = 3,6$ , в опасной области 4 –  $\lambda_{4\text{max}} = 1,9 < \lambda_{4\text{p}} = 3,5$ . Здесь  $\lambda_{\text{p}}$  – степень деформации сдвига, соответствующая моменту разрушения.

Проведенные эксперименты в лабораторных условиях с использованием рациональных режимов на трех стадиях раскатки деталей с фланцами подтвердили адекватность применяемых компьютерных моделей и показали отсутствие разрушений формообразованных деталей из сплава Л63.

## Выводы

1. На основании конечно-элементной математической модели, положенной в основу программного комплекса ANSYS, и выполненных параметрических расчетов процесса холодной раскатки деталей с фланцем из латуни Л63 определено изменение напряженно-деформированного состояния заготовки в процессе ее формообразования, что позволило оценить область применения разработанной технологии изготовления деталей данного класса.

2. Получена информация о распределении в заготовке накопленной деформации, оценены степень использования ресурса пластичности и за-

пас пластичности на всех стадиях формирования раскаткой детали с фланцем.

3. Показана эффективность использования конечно-элементных пакетов программ ANSYS в качестве процессора и LS-DYNA как решателя при решении задач ротационного формообразования.

Знание опасных областей на раскатываемой заготовке, с точки зрения возможности их разрушения, позволило оценить область применения разработанной технологии изготовления деталей с фланцем из сплава Л63.

*Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31655 мол\_а.*

## Литература

1. Withers P.J., Bhadeshia H.K.D.H. Residual stress. Part 1. Measurement techniques // Mater. Sci. Technol. 2001. Vol. 17. No. 4. P. 355–365.
2. Васильков С.Д., Александров А.С., Афанасьев И.В. Определение остаточных напряжений в поверхностном слое деталей из алюминиевого сплава после механической обработки // Инструмент и технологии. 2010. No. 27. С. 26–29.
3. Pesin A., Salganik V., Trahtengertz E., Cherniahovsky M., Rudakov V. Mathematical modelling of the stress–strain state in asymmetric flattening of metal band // J. Mater. Process. Technol. 2002. Vol. 125–126. P. 689–694.
4. Han X., Hua L. 3D FE modelling of contact pressure response in cold rotary forging // Tribol. Int. 2013. Vol. 57. P. 115–123.
5. Siddique M., Abid Muhammad, Junejo H.F., Mufti R.A. 3-D finite element simulation of welding residual stresses in pipe-flange joints: effect of welding parameters // Mater. Sci. Forum. 2005. Vol. 490–491. P. 79–84.
6. Govik A., Nilsson L., Moshfegh R. Finite element simulation of the manufacturing process chain of a sheet metal assembly // J. Mater. Process. Technol. 2012. Vol. 212. No. 7. P. 1453–1462.
7. Gao M., Krishnamurthy R., Tandon S., Arumugam U. Critical strain based ductile damage criterion and its application to mechanical damage in pipelines // 13-th Intern. conf. on fracture. Beijing, China. 2013. Vol. 5. P. 3723.
8. Shaban Ghazani M., Vajd A., Mosadeg B. 3D finite element study of temperature variations during equal channel angular pressing // J. Adv. Mater. Process. 2014. Vol. 2. No. 1. P. 47–54.
9. Горбунов И.В., Ефременков И.В., Леонтьев В.Л., Гисметулин А.Р. Особенности моделирования процессов механической обработки в САЕ-системах //

- Изв. Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. No. 4(4). С. 846—853.
10. Петров П.А. Изотермическая штамповка алюминевых и магниевых сплавов: моделирование технологических процессов // Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Автомобиле- и тракторостроение в России», посвященной 145-летию МГТУ «МАМИ». М.: Изд-во МАМИ, 2010. С. 107—113.
  11. ANSYS Theory Reference. 11-th ed. ANSYS Release 10.0. Canonsburg, PA. USA, ANSYS inc., 2005.
  12. Nowak J., Madej L., Ziolkiewicz S., Plewinski A., Grosman F., Pietrzyk M. Recent development in orbital forging technology // Int. J. Mater. Forming. 2008. Vol. 1. Suppl. 1. P. 387—390.
  13. Bartnicki Ja. The theoretical and experimental research of rolling-extrusion process. Lublin: Lublin University of Technology, 2009.
  14. Кункин С.Н., Аксенов Л.Б. Торцевая раскатка с выдавливанием утолщенных полых фланцев // Альманах современной науки и образования. No. 7 (97). Тамбов: Грамота, 2015. С. 84—87.
  15. Басалаев Д.Э., Басалаев Э.П., Нгуен К.Х. Теоретическое исследование процессов формирования фланцев на торце и стенке внутренних полых цилиндрических заготовок // Изв. ТулГУ. Техн. науки. 2013. Вып. 1. С. 109—115.
  16. Кононов П.В., Кононова И.Е., Востров В.Н. Применение атомно-силовой микроскопии для анализа напряженного и деформированного состояния детали с фланцем из латуни // Изв. СПбГТУ «ЛЭТИ». 2014. No. 6. С. 7—11.
  17. Кононов П.В., Востров В.Н. Конечнo-элементное моделирование процесса раскатки фланца на трубчатой заготовке // Молодой ученый. 2013. No. 9. С. 46—49.
  18. Востров В.Н., Кононов П.В. Способ раскатки фланцев трубчатых заготовок: Пат. 2499648 C1 (РФ). 2013.
  19. Рыбин Ю.И., Рудской А.И., Золотов А.М. Математическое моделирование и проектирование технологических процессов обработки металлов давлением. СПб.: Наука, 2004.
  20. Hallquist J.O. LS-DYNA. Theoretical manual. Livermore: Livermore Software Technology Corp., 1998.
  21. Боровков А.И. Возможности системы конечнo-элементного моделирования ANSYS/LS-DYNA // Первая междунар. конф. пользователей программного обеспечения ANSYS (г. Москва, 22—23 окт. 2003). М.: EMT—ANSYS-центр, 2003. С. 128—136.
  22. Голенков В.А., Зыкова З.П., Кондрашов В.И. Математическое моделирование процессов обработки металлов давлением на персональном компьютере. М.: Машиностроение, 1994.
  23. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. Екатеринбург: Изд-во УГТУ—УПИ, 2001.
  24. Бернштейн М.Л. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.

## References

1. Withers P.J., Bhadeshia H.K.D.H. Residual stress. Part 1. Measurement techniques. *Mater. Sci. Technol.* 2001. Vol. 17. No. 4. P. 355—365.
2. Vasil'kov S.D., Aleksandrov A.S., Afanas'ev I.V. Opredelenie ostatochnykh napryazhenii v poverkhnostnom sloe detalei iz alyuminievogo splava posle mekhanicheskoi obrabotki [Determination of residual stresses in the surface layer of the aluminum alloy part after machining]. *Instrument i tekhnologii.* 2010. No. 27. P. 26—29.
3. Pesin A., Salganik V., Trahtengertz E., Cherniahevsky M., Rudakov V. Mathematical modelling of the stress—strain state in asymmetric flattening of metal band. *J. Mater. Process. Technol.* 2002. Vol. 125—126. P. 689—694.
4. Han X., Hua L. 3D FE modelling of contact pressure response in cold rotary forging. *Tribol. Int.* 2013. Vol. 57. P. 115—123.
5. Siddique M., Abid Muhammad, Junejo H.F., Mufti R.A. 3-D finite element simulation of welding residual stresses in pipe-flange joints: effect of welding parameters. *Mater. Sci. Forum.* 2005. Vol. 490—491. P. 79—84.
6. Govik A., Nilsson L., Moshfegh R. Finite element simulation of the manufacturing process chain of a sheet metal assembly. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. Vol. 212. No. 7. P. 1453—1462.
7. Gao M., Krishnamurthy R., Tandon S., Arumugam U. Critical strain based ductile damage criterion and its application to mechanical damage in pipelines. In: *13-th Intern. conf. on fracture.* Beijing, China. 2013. Vol. 5. P. 3723.
8. Shaban Ghazani M., Vajd A., Mosadeg B. 3D finite element study of temperature variations during equal channel angular pressing. *J. Adv. Mater. Process.* 2014. Vol. 2. No. 1. P. 47—54.
9. Gorbunov I.V., Efremkov I.V., Leont'ev V.L., Gismetulin A.R. Osobennosti modelirovaniya protsessov mekhanicheskoi obrabotki v SAE-sistemakh [Features simulation of machining processes in the CAE-systems]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk.* 2013. Vol. 15. No. 4(4). P. 846—853.
10. Petrov P.A. Izotermicheskaya shtampovka alyuminievyykh i magnievyykh spлавov: modelirovanie tekhnologicheskikh protsessov [Isothermal forging aluminum and magnesium alloys: modeling of technological processes]. In: *Materialy*

- mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii «Avtomobile- i traktorostroenie v Rossii», posvyashchennoi 145-letiyu MGTU «MAMI» [Materials of the international scientific and technical conferences «The car- and tractor construction in Russia», devoted to the 145 anniversary of MGTU «MAMI»]. Moscow: MAMI, 2010. P. 107—113.*
11. ANSYS Theory Reference. 11-th ed. ANSYS Release 10.0. Canonsburg, PA. USA, ANSYS inc., 2005.
  12. Nowak J., Madej L., Ziolkiewicz S., Plewinski A., Grosman F., Pietrzyk M. Recent development in orbital forging technology. *Int. J. Mater. Forming*. 2008. Vol. 1. Suppl. 1. P. 387—390.
  13. Bartnicki Ja. The theoretical and experimental research of rolling-extrusion process. Lublin: Lublin University of Technology, 2009.
  14. Kunkin S.N., Aksenov L.B. Tortsevaya raskatka s vydavlivaniem utolshchennykh polykh flantsev [Face rolling with thickened hollow extruded flange]. In: *Al'manakh sovremennoi nauki i obrazovaniya [Almanac of modern science and edication]*. No. 7 (97). Tambov: Gramota, 2015. P. 84—87.
  15. Basalaev D.E., Basalaev E.P., Nguen K.H. Teoreticheskoe issledovanie protsessov formirovaniya flantsev na tortse i stenke vnutrennikh polykh tsilindricheskikh zagotovok [Theoretical study of the formation of the flange on the end wall and the inner hollow cylindrical workpieces]. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskie nauki*. 2013. No. 1. P. 109—115.
  16. Kononov P.V., Kononova I.E., Vostrov V.N. Primenenie atomno-silovoi mikroskopii dlya analiza napryazhenno-gi deformirovannogo sostoyaniya detali s flantsem iz latuni [Application of atomic force microscopy for analysis of stress and strain state with the flange parts of brass]. *Izvestiya SPbGTU «LETI»*. 2014. No. 6. P. 7—11.
  17. Kononov P.V., Vostrov V.N. Konechno-elementnoe modelirovanie protsessa raskatki flantsa na trubchatoy zagotovke [Finite element modeling of the rolling flange on tubular billet]. *Molodoi uchenyi*. 2013. No. 9. P. 46—49.
  18. Vostrov V.N., Kononov P.V. Sposob raskatki flantsev trubchatykh zagotovok [Method of rolling tube blanks flanges]: Pat. 2499648 C1 (RF). 2013.
  19. Ribin Yu.I., Rudskoi A.I., Zolotov A.M. Matematicheskoe modelirovanie i proektirovanie tekhnologicheskikh protsessov obrabotki metallov davleniem [Mathematical modeling and design process of metal forming processes]. Saint-Petersburg: Nauka, 2004.
  20. Hallquist J.O. LS—DYNA. Theoretical manual. Livermore: Livermore Software Technology Corp., 1998.
  21. Borovkov A.I. Vozmozhnosti sistemy konechno-elementnogo modelirovaniya ANSYS/LS-DYNA [Features of the finite element simulation ANSYS / LS-DYNA]. In: *I mezhdunarodnaya konferentsiya polzovatelei programm-nogo obespecheniya ANSYS [First Int. Conf. of users of the software ANSYS]* (Moscow, 22—23 Oct., 2003). Moscow: EMT—ANSYS-Centre, 2003. P. 128—136.
  22. Golenkov V.A., Zykova Z.P., Kondrashov V.I. Matematicheskoe modelirovanie protsessov obrabotki metallov davleniem na personal'nom komp'yutere [Mathematical modeling of metal forming processes on a PC]. Moscow: Mashinostroenie, 1994.
  23. Kolmogorov V.L. Mekhanika obrabotki metallov davleniem [Mechanic treatment of metals by pressure]. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2001.
  24. Bernshtein M.L. Mekhanicheskie svoystva metallov [Mechanical properties of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1979.

# ВЛИЯНИЕ СКАНДИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И УПРОЧНЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Ca–Si

© 2016 г. Н.А. Белов, Е.А. Наумова, В.В. Дорошенко, Т.А. Базлова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н.Э. Баумана

*Статья поступила в редакцию 18.04.15 г., доработана 29.06.15 г., подписана в печать 06.07.15 г.*

С использованием расчетных (Thermo-Calc) и экспериментальных (оптическая и электронная сканирующая микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ) методов изучен фазовый состав системы Al–Ca–Si–Sc в области алюминиевых сплавов. Исследовано влияние отжига в диапазоне до 550 °C на структуру и твердость сплавов, содержащих 0,3 % Sc. Показано, что максимум упрочнения, обусловленного выделением наночастиц фазы  $Al_3Sc$  ( $L1_2$ ), достигается после отжига при температурах 300–350 °C в сплавах, попадающих в фазовую область (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_2Si_2Ca$  ((Al) – твердый раствор на основе алюминия). В сплавах данной области скандий полностью входит в состав (Al), а концентрация кремния в нем минимальна. С другой стороны, в сплавах из фазовой области (Al) + (Si) +  $Al_2Si_2Ca$  упрочнение практически отсутствует. Обоснована принципиальная возможность создания литейных сплавов на базе эвтектики (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_2Si_2Ca$ , упрочняемых без закалки.

**Ключевые слова:** система Al–Ca–Si–Sc, скандий, МРСА (РСМА), фазовый состав, кальций, эвтектика, наночастицы  $Al_3Sc$ , упрочнение.

**Белов Н.А.** – докт. техн. наук, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ) НИТУ «МИСиС», зам. директора Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» (ИЦ «ЛТМ») НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Наумова Е.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1). E-mail: jan73@mail.ru.

**Дорошенко В.В.** – магистрант кафедры ЛТиХОМ, инженер ИЦ «ЛТМ» НИТУ «МИСиС». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

**Базлова Т.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ЛТиХОМ НИТУ «МИСиС». E-mail: tbazlova@mail.ru.

**Для цитирования:** Белов Н.А., Наумова Е.А., Дорошенко В.В., Базлова Т.А. Влияние скандия на фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Si // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 61–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-61-68.

*Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A.*

## Effect of scandium on phase composition and hardening of Al–Ca–Si system casting aluminum alloys

The paper uses calculation (Thermo-Calc) and experimental (optical and electron scanning microscopy, electron microprobe analysis) methods and studies phase composition of the system Al–Ca–Si–Sc in the region of aluminum alloys. It studies the effect of annealing in the range of up to 550 °C on the structure and hardness of alloys containing 0,3 % of Sc. The study demonstrates that maximum hardening due to release of  $Al_3Sc$  ( $L1_2$ ) phase nanoparticles is achieved after annealing at temperatures of 300–350 °C in alloys falling within the phase region (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_2Si_2Ca$  ((Al) – solid aluminum-based solution). Scandium enters the (Al) composition in alloys of this region in full, and silicon concentration in such composition is minimal. On the other hand, hardening effect in alloys of the (Al) + (Si) +  $Al_2Si_2Ca$  phase region is near-zero. The study substantiates fundamental possibility of creating (Al) +  $Al_4Ca$  +  $Al_2Si_2Ca$  eutectic-based cast alloys, which can be hardened without quenching.

**Keywords:** Al–Ca–Si–Sc system, scandium, EMPA, phase composition, calcium, eutectic,  $Al_3Sc$  nanoparticles, hardening.

**Belov N.A.** – Dr. Sci. (Eng.), professor of the Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), deputy director of the Engineering Centre «Foundry technologies and materials», National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Naumova E.A.** – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of materials, Bauman Moscow State Technical University (105005, Russia, Moscow, 2-nd Bauman str., 5/1). E-mail: jan73@mail.ru.

**Doroshenko V.V.** – master's degree student, Department of FT&MAW, NUST «MISIS», engineer of the Engineering Centre «Foundry technologies and materials», NUST «MISIS». E-mail: v.doroshenko@mail.ru.

**Bazlova T.A.** – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of FT&MAW, NUST «MISIS». E-mail: tbazlova@mail.ru.

**Citation:** Belov N.A., Naumova E.A., Doroshenko V.V., Bazlova T.A. Vliyanie skandiya na fazovyi sostav i uprochnenie liteinykh alyuminiyevykh splavov sistemy Al–Ca–Si. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 61–68.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-61-68.

## Введение

Одной из наиболее перспективных добавок в алюминиевые сплавы в последнее время считают скандий. Его введение в количестве 0,2–0,3 % позволяет добиться заметного упрочнения за счет выделения дисперсных частиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  ( $\text{L}_{12}$ ) размером менее 10 нм [1, 2]. Наночастицы  $\text{Al}_3\text{Sc}$  формируются при отжиге (или технологическом нагреве) литой заготовки (слитка или отливки) в процессе распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора (далее (Al)). Среди сплавов с добавкой скандия наибольшее применение получили деформируемые магналии [3–7]. Несмотря на высокую стоимость скандия, его использование в алюминиевых сплавах нового поколения считается весьма перспективным [2].

Известно, что в марочных литейных сплавах добавка скандия не дает такого же упрочняющего эффекта, как в деформируемых. Прежде всего, это относится к силуминам, на долю которых приходится наибольшая часть общего производства отливок из алюминиевых сплавов [8, 9]. Это обусловлено тем, что кремний, связывая скандий в тройное соединение  $\text{AlSc}_2\text{Si}_2$ , существенно снижает его растворимость в (Al) [1]. Следствием этого является невозможность формирования при отжиге достаточного количества упрочняющих наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .

Поскольку литейные сплавы должны содержать достаточное количество эвтектики, мы предлагаем рассмотреть другой эвтектико-образующий элемент, который, в отличие от кремния, не снижает упрочняющий эффект от распада пересыщенного скандием (Al). Этим элементом, по нашему мнению, является кальций, так как в системе Al–Ca имеется эвтектическая реакция  $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca}$  при содержании кальция 7,6 % и температуре 617 °C [10].

Эвтектика (Al) +  $\text{Al}_4\text{Ca}$  значительно дисперснее эвтектики (Al) + Si, поэтому целесообразно использовать ее как основу для новых литейных алюминиевых сплавов, например Al–Ca–Zn–Mg [11, 12], Al–Ca–Sc [13] и Al–Ca–Sc–Mg [14].

По предварительным результатам наших исследований добавка скандия в эвтектический сплав Al–Ca позволяет добиться такого же уровня упрочнения, как и в двойных сплавах Al–Sc. С другой стороны, в силуминах скандий не проявляет заметного упрочняющего эффекта [1], а кальций, как правило, рассматривается как вред-

ная примесь [9]. Исходя из сказанного мы считаем, что изучение структуры, фазового состава и упрочнения сплавов системы Al–Ca–Si–Sc является необходимым условием для установления оптимальных концентраций легирующих элементов в литейных алюминиевых сплавах нового поколения.

Согласно [10], в тройной системе Al–Ca–Si имеется соединение  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ , которое участвует в трех эвтектических реакциях при  $t = 637, 612$  и  $577$  °C. А поскольку данных по фазовому составу и свойствам сплавов четверной системы Al–Ca–Si–Sc в справочных изданиях не обнаружено, мы определили основные цели данной работы:

1) с использованием экспериментальных и расчетных методов изучить фазовый состав и структуру сплавов системы Al–Ca–Si–Sc в области, богатой алюминием;

2) оценить раздельное и совместное влияние кальция и кремния на дисперсионное твердение (Al) при отжиге отливок за счет формирования наночастиц фазы  $\text{Al}_3\text{Sc}$ .

## Экспериментальные методики

Для экспериментального изучения были приготовлены 7 сплавов системы Al–Ca–Si–Sc, содержащих 0,3 % Sc (табл. 1). Плавку осуществляли в электропечи сопротивления фирмы LAC (Чехия) в графитошамотных тиглях. Все сплавы (масса шихты составляла 1 кг) готовили на основе алюминия высокой чистоты А99 (ГОСТ 11069-2001). Кальций и скандий вводили в алюминиевый расплав в виде лигатур на основе алюминия (Al–18%Ca и Al–2%Sc соответственно), а кремний — в чистом виде (Kp0, ГОСТ2169-69). Разливку осуществля-

Таблица 1  
Химический состав экспериментальных сплавов

| Сплав | Концентрация, мас. %* |      |      |
|-------|-----------------------|------|------|
|       | Ca                    | Si   | Sc   |
| 1     | —                     | —    | 0,33 |
| 2     | —                     | 7,2  | 0,28 |
| 3     | 7,5                   | —    | 0,29 |
| 4     | 6,0                   | 0,74 | 0,29 |
| 5     | 4,4                   | 4,5  | 0,29 |
| 6     | 3,3                   | 14,8 | 0,27 |
| 7     | 9,9                   | 4,8  | 0,30 |

\* Содержание примесей не превышает 0,01 %.

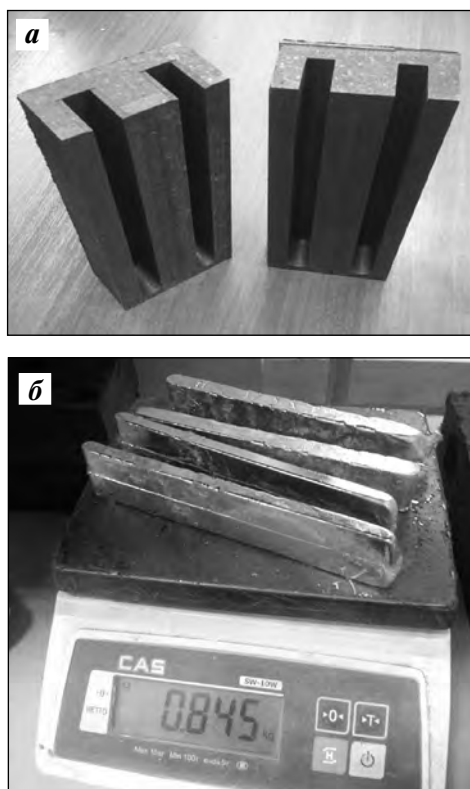


Рис. 1. Внешний вид графитовой формы (а) и отливок сплава (б)

ли в графитовую форму (рис. 1, а) при  $t = 730 \pm 740$  °С, получая плоские отливки с размерами  $15 \times 30 \times 180$  мм (рис. 1, б). Скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 °С/с. Из полученных отливок вырезали образцы, которые и были объектом исследования.

Термообработку образцов проводили в муфельных электрических печах SNOL 8,2/1100 и SNOL 58/350 с точностью поддержания температуры около 3 °С. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Использовали многоступенчатые режимы отжига в интервале температур от 200 до 550 °С с шагом 50 °С и 3-часовой выдержкой на каждой ступени (табл. 2). После каждой ступени отжига осуществляли закалку в воде. Выбор ступенчатых режимов был обусловлен решением провести на одном образце все исследования, связанные с изучением влияния температуры нагрева. Такой способ показал хорошее сочетание информативности и экономичности именно применительно к Al-сплавам, упрочняемым за счет наночастиц фазы L12 [15].

Для приготовления шлифов применяли как механическую полировку (с последующим травлением реактивом Келлера), так и электролити-

Таблица 2

Режимы отжига отливок экспериментальных сплавов

| Обозначение | Режим отжига                 |
|-------------|------------------------------|
| S20         | Без отжига (литое состояние) |
| S200        | 200 °С, 3 ч                  |
| S250        | S200 + 250 °С, 3 ч           |
| S300        | S250 + 300 °С, 3 ч           |
| S350        | S300 + 350 °С, 3 ч           |
| S400        | S350 + 400 °С, 3 ч           |
| S450        | S400 + 450 °С, 3 ч           |
| S500        | S450 + 500 °С, 3 ч           |
| S550        | S500 + 550 °С, 3 ч           |

ческую. Последнюю проводили при напряжении 12 В в электролите, состав которого приведен в [11]. Первичный анализ микроструктуры образцов осуществляли на оптическом микроскопе (ОМ) «Olympus GX51» (Япония), а детальные металлографические исследования — на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Tescan Vega 3» (Чехия). Микроскоп «Tescan», укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства «Oxford Instruments» (Великобритания) и программным обеспечением «Aztec», также использовали для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА/РСМА).

Твердость измеряли по Бринеллю (согласно ГОСТ 9012-59) на твердомере «WilsonWolpert 930N» (Китай) при следующих параметрах: шарик — 2,5 мм, нагрузка — 306 Н, время выдержки — 30 с.

Для расчета фазового состава системы Al—Ca—Si—Sc применяли программу «Thermo-Calc» (база данных TTAL5) [9].

## Результаты и их обсуждение

Обоснование выбора составов экспериментальных сплавов (см. табл. 1) приведено ниже. Первый сплав, содержащий только добавку скандия и хорошо изученный [16, 17], выполнял функцию эталона. Второй и третий сплавы содержали эвтектические концентрации кремния (11 %) и кальция (7,6 %) согласно диаграммам Al—Si и Al—Ca [10]. Концентрации Ca и Si в четверных сплавах выбирали на основе расчета поверхности ликвидуса тройной диаграммы Al—Ca—Si (рис. 2). Сплав 4 (его состав предполагался оптимальным) находится вблизи точки тройной эвтектики (Е на рис. 2),

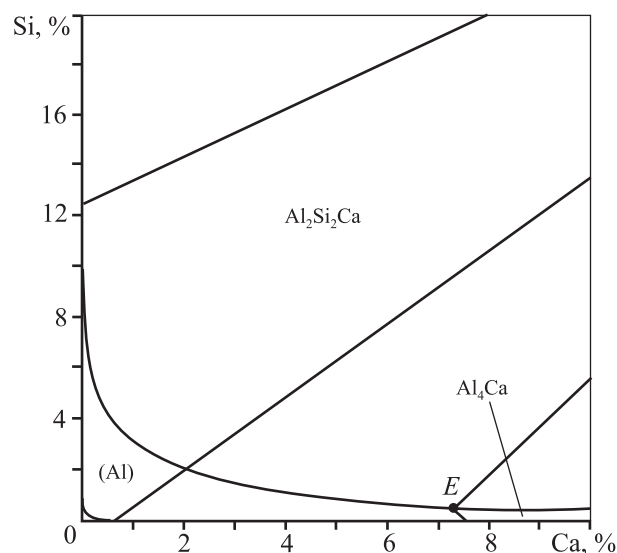


Рис. 2. Границы поверхностей ликвидуса и солидуса диаграммы Al–Ca–Si

которая отвечает реакции  $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$ . Составы сплавов 5–7 находятся в областях, где заведомо должны присутствовать первичные кристаллы фазы  $Al_2Si_2Ca$ .

Особенностью диаграммы Al–Ca–Si является обширная область первичной кристаллизации соединения  $Al_2Si_2Ca$  (рис. 2). При этом добавка третьего элемента в двойные сплавы резко повышает температуру ликвидуса ( $t_L$ ). В качестве примера на рис. 3 показан политермический разрез, рассчитанный при 4 % Ca и 0,3 % Sc. Видно, что первичные кристаллы тройного соединения должны образовываться при концентрации кремния <2 %, а при 6 % Si значение  $t_L$  составляет ~800 °C. Из рис. 3 также следует, что при концентрации кремния примерно до 5 % сплавы (данного разреза) должны заканчивать кристаллизацию при  $t = 612$  °C, что совпадает с температурой тройной эвтектики  $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$  [10].

Предварительные исследования показали, что добавка 0,3 % Sc в сплавы Al–Si и Al–Ca практически не отражается на морфологии эвтектики. Как видно из рис. 4, Ca-содержащая эвтектика существенно дисперснее, чем алюминиево-кремниевая. При этом тройная эвтектика  $(Al) + Al_4Ca + Al_2Si_2Ca$  имеет еще более дисперсное строение (рис. 5). Следует отметить, что в сплавах 3 и 4 первичные кристаллы Sc-содержащей фазы не обнаруживаются, а в сплаве 2 они выявляются (методом СЭМ) в виде небольших (2–5 мкм) многогранников. В заэвтектических сплавах 5–7, как и следует из рис. 2, первичные кристаллы соедине-

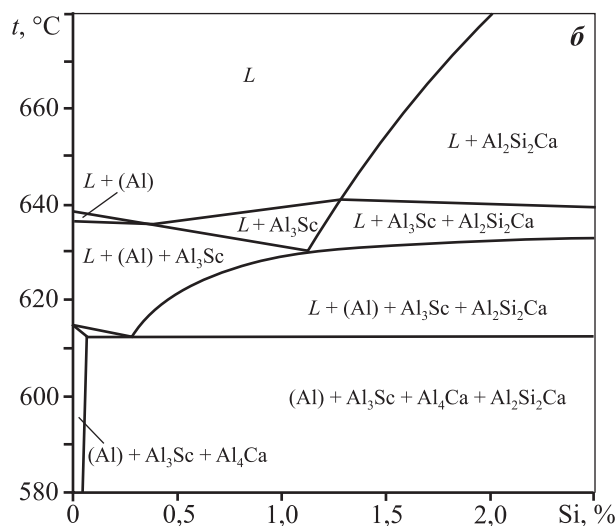
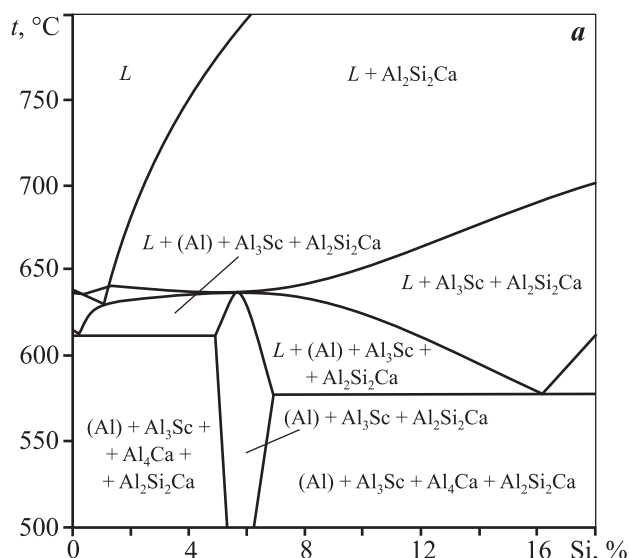
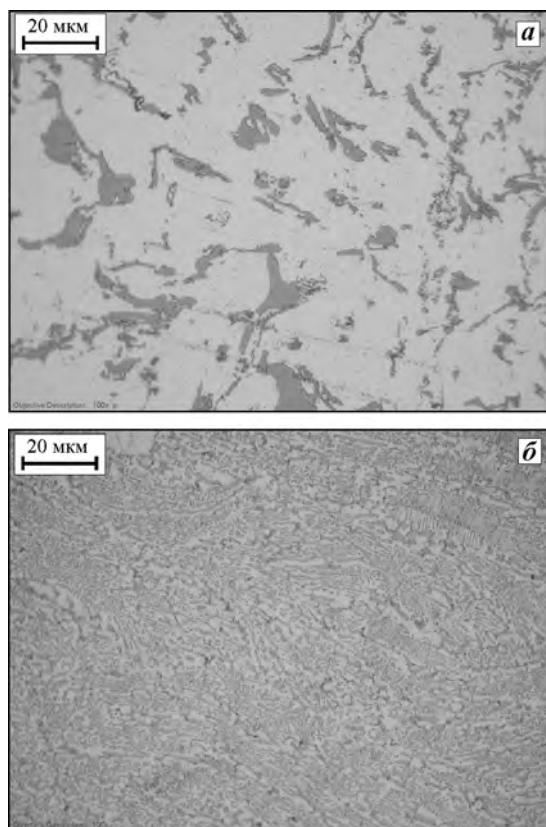


Рис. 3. Политермический разрез системы Al–Ca–Si–Sc при 4 % Ca и 0,3 % Sc

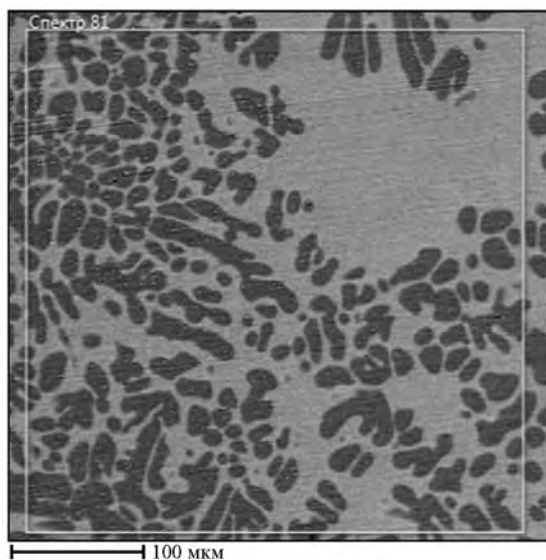
*a* – участок до 18 % Si; *б* – участок до 2,5 % Si

ния  $Al_2Si_2Ca$  присутствуют в значительном количестве. На фотографиях, сделанных с помощью оптического микроскопа, они четко выделяются на фоне эвтектики (рис. 6).

Изучение фазового состава экспериментальных сплавов методом МРСА (РСМА) позволяет определить концентрации всех элементов в отдельных частицах и эвтектических колониях. Анализ состава первичных кристаллов в сплавах 5–7 (см. рис. 6) подтверждает их соответствие соединению  $Al_2Si_2Ca$  (табл. 3). На примере сплава 6 в табл. 3 приведены концентрации элементов в первичных кристаллах тройного соединения и (Al). Следует отметить, что в двойном сплаве с такой же



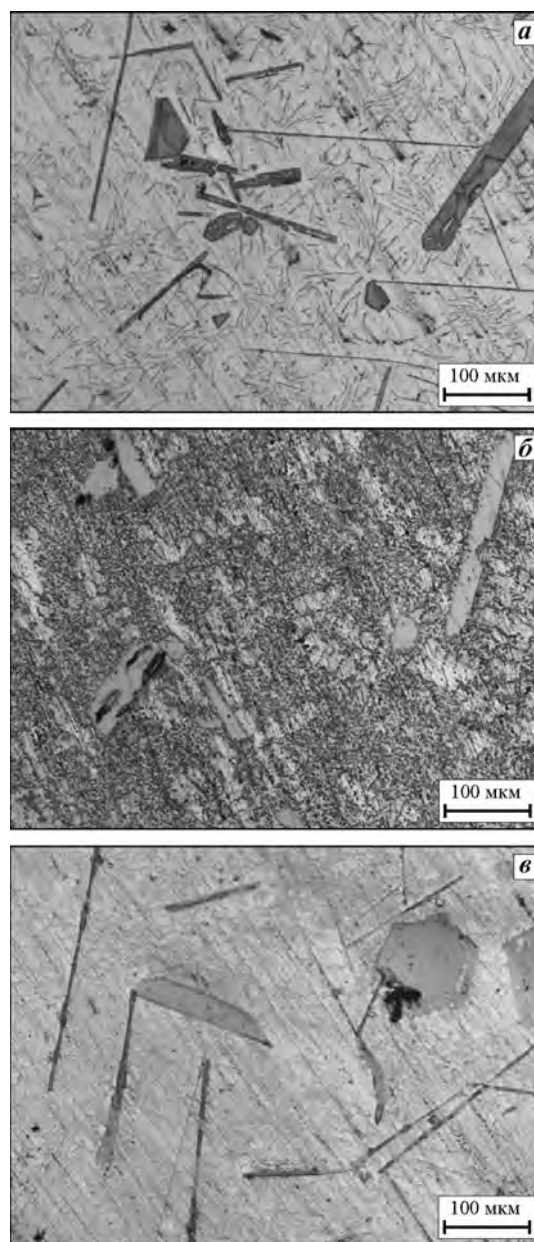
**Рис. 4.** Микроструктура литых сплавов 2 (а) и 3 (б) (см. табл. 1) на основе двойных эвтектик (ОМ)



**Рис. 5.** Микроструктура сплава 4 на основе тройной эвтектики (СЭМ)

концентрацией кремния должны присутствовать первичные кристаллы фазы (Si) [9].

Анализ состава эвтектики в заэвтектическом сплаве 7 показывает, что она содержит ~7,8 % Ca и ~0,7 % Si. При этом концентрация скандия в эвтек-



**Рис. 6.** Первичные кристаллы фазы  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$  в сплавах 5 (а), 6 (б) и 7 (в) (ОМ)

тике почти совпадает с его концентрацией в сплаве (см. табл. 1). Близкие концентрации компонентов имеет и эвтектика в сплаве 4 (см. рис. 5, табл. 4). Экспериментально определенные концентрации кальция и кремния согласуются с данными [10] для эвтектики  $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$  тройной системы: 7–8 % Ca и 0,8–1,1 % Si. Подобные значения дает и расчет в программе «Thermo-Calc»: 7,2 % Ca и 0,5 % Si (см. рис. 2).

Для оценки упрочнения экспериментальных сплавов за счет дисперсионного твердения анализировали кривые зависимости твердости от

Таблица 3

**Состав первичных кристаллов фазы  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$  и алюминиевого твердого раствора в сплаве 6**

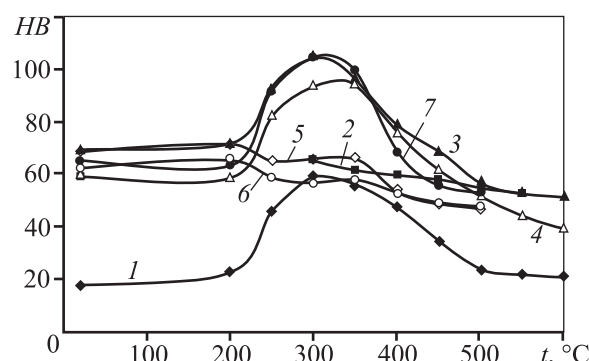
| Номер участка | Концентрация, мас. % |       |       |      | Фаза                              |
|---------------|----------------------|-------|-------|------|-----------------------------------|
|               | Al                   | Si    | Ca    | Sc   |                                   |
| 1             | 38,92                | 34,67 | 26,25 | 0,15 | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ |
| 2             | 36,96                | 34,51 | 28,38 | 0,14 | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ |
| 3             | 34,42                | 38,15 | 27,16 | 0,27 | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Ca}$ |
| 4             | 98,86                | 0,93  | 0,00  | 0,20 | (Al)                              |
| 5             | 99,04                | 0,77  | 0,02  | 0,18 | (Al)                              |
| 6             | 99,01                | 0,83  | 0,00  | 0,16 | (Al)                              |
| 7             | 99,35                | 0,47  | 0,01  | 0,17 | (Al)                              |

Таблица 4

**Состав эвтектики и алюминиевого твердого раствора в сплаве 4**

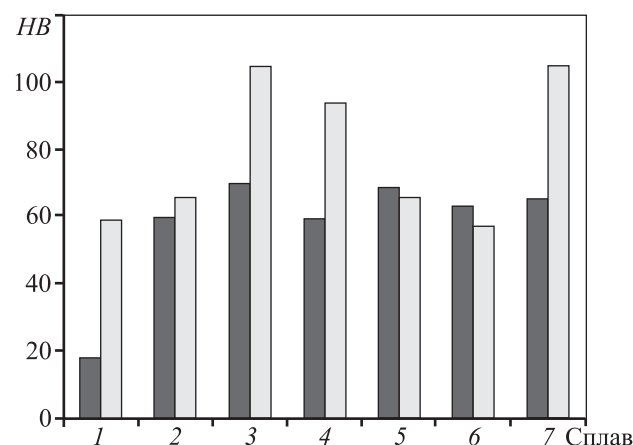
| Номер участка | Концентрация, мас. % |      |      |      | Фаза      |
|---------------|----------------------|------|------|------|-----------|
|               | Al                   | Si   | Ca   | Sc   |           |
| 1             | 99,6                 | 0    | 0,1  | 0,29 | (Al)      |
| 2             | 99,61                | 0    | 0    | 0,39 | (Al)      |
| 3             | 99,77                | 0    | 0    | 0,23 | (Al)      |
| 4             | 99,59                | 0,05 | 0,09 | 0,27 | (Al)      |
| 5             | 91,07                | 0,97 | 7,64 | 0,31 | Эвтектика |
| 6             | 90,83                | 1,1  | 7,66 | 0,41 | Эвтектика |

температуры отжига (рис. 7). Прежде всего, следует отметить отсутствие упрочнения в сплавах 2 и 6 с высоким содержанием кремния (т.е. силицидов). С другой стороны, в сплавах 3 и 4, т.е. на основе Ca-содержащей эвтектики, прирост твердости примерно такой же, как и в сплаве 1 (эталоне). Наиболее интересно сравнение упрочнения в заэвтектических сплавах 5 и 7, которые содержат примерно одинаковое количество кремния, но сильно отличаются по концентрации кальция (см. табл. 1). Если в сплаве 5 прирост твердости практически отсутствует, то у 7 он весьма значителен: с 65 до 105 HB (т.е. более 60 %). Данный факт, скорее всего, можно связать с различием в формировании структуры при кристаллизации. В сплаве 5, вероятно, образуются кристаллы соединения V ( $\text{AlSiSc}$ ) [1], поскольку, по данным МРСА (PCMA), некоторые частицы имеют повышенное содержание скандия и кремния. Однако из-за их малых размеров и наличия близко расположенных частиц других фаз не удается точно определить их состав данным методом.



**Рис. 7.** Влияние температуры отжига (ступенчатый нагрев) на твердость сплавов системы Al–Ca–Si–Sc, содержащих 0,3 % Sc

Номера кривых соответствуют сплавам в табл. 1



**Рис. 8.** Эффекты упрочнения сплавов 1–7 (см. табл. 1) системы Al–Ca–Si–Sc, содержащих 0,3 % Sc

Столбик слева — литое состояние, справа — после отжига по режиму S300 (см. табл. 2)

Различие в степени упрочнения экспериментальных сплавов можно также объяснить разным составом алюминиевого твердого раствора. В частности, для сплавов 4 и 6 его состав приведен в табл. 4 и 3 соответственно. В сплаве 4 доля скандия составляет 0,3 %, а кремний практически отсутствует, в сплаве 6, наоборот, концентрация кремния существенно больше, чем скандия.

Максимум твердости в эталоне и сплавах с добавкой кальция достигается при  $t = 300\text{--}350$  °C. Сравнение эффектов прироста упрочнения всех экспериментальных сплавов приведено на рис. 8. Разупрочнение при более высоких температурах отжига (см. рис. 7) обусловлено, с одной стороны, укрупнением вторичных выделений  $\text{Al}_3\text{Sc}$ , а с другой — формоизменением эвтектических частиц Ca-содержащих фаз (начиная примерно с  $t = 450$  °C).

Поскольку в промышленных алюминиевых сплавах первичные кристаллы интерметаллидных фаз в общем случае нежелательны [5], то наилучшим из всех исследованных сплавов следует считать сплав 4 на базе эвтектики (Al) + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca. Такой сплав предполагает сочетание высоких литейных свойств (из-за узкого интервала кристаллизации) с возможностью упрочнения за счет отжига при  $t = 300\div 350$  °С (т.е. без закалки). Предварительная оценка показателей горячеломкости и жидкотекучести подтверждает это предположение.

## Выводы

1. С использованием расчетных и экспериментальных методов изучен фазовый состав сплавов системы Al—Ca—Si—Sc в богатой алюминием области. Установлено, что в равновесии с алюминиевым твердым раствором — (Al) — могут находиться фазы из двойных систем (Al<sub>4</sub>Ca, Al<sub>3</sub>Sc и (Si)) и тройное соединение Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca.

2. Исследовано влияние отжига в диапазоне до 550 °С на структуру и упрочнение сплавов, содержащих 0,3 % Sc. Выявлено, что максимум упрочнения, обусловленного выделением наночастиц фазы Al<sub>3</sub>Sc, достигается после отжига при 300—350 °С в сплавах, попадающих в фазовую область (Al) + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca. В этих сплавах скандий полностью входит в состав (Al), а концентрация кремния в нем минимальна.

3. Показано, что в сплавах из фазовой области (Al) + (Si) + Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca упрочнение практически отсутствует, что можно объяснить уменьшением в (Al) концентрации скандия из-за его связывания в частицы кристаллизационного происхождения.

4. Обоснована принципиальная возможность создания литейных сплавов на базе эвтектики (Al) + Al<sub>4</sub>Ca + Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Ca. Они могут сочетать высокие литейные свойства с возможностью существенного упрочнения без закалки.

*Работа проведена при поддержке гранта  
Российского научного фонда (РНФ) 14-19-00632.*

## Литература

1. *Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.* Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
2. *Royset J., Ryum N.* Scandium in aluminum alloys // *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. No. 1. P. 19—44.
3. *Filatov Yu.A.* Deformable Al—Mg—Sc alloys and possible regions of their application // *J. Adv. Mater.* 1995. No. 5. P. 386—390.
4. *Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V.* New Al—Mg—Sc alloys. II // *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. A280. P. 97—101.
5. *Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А.* Закономерности легирования алюминиевых сплавов скандием // *Вестник ноу-хау.* 1993. No. 2 (вып. 1). С. 62—66.
6. *Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д., Филатов Ю.А.* Некоторые металлургические принципы легирования, технологии производства и термической обработки алюминиевых сплавов, содержащих скандий // *Вопр. авиац. науки и техники. Сер. Технол. легких сплавов.* 1989. Вып. 9. С. 27—34.
7. *Филатов Ю.А., Елагин В.И., Захаров В.В.* Перспективы применения свариваемых сплавов системы Al—Mg—Sc // *Технол. легких сплавов.* 1997. No. 5. С. 8—10.
8. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005.
9. *Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д.* Атлас микроструктур промышленных силуминов. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
10. *Mondolfo L.F.* Aluminum alloys: Structure and properties. London/Boston: Butterworths, 1976.
11. *Наумова Е.А., Белов Н.А., Базлова Т.А.* Влияние термообработки на структуру и упрочнение литейного алюминиевого эвтектического сплава Al<sub>9</sub>Zn<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>Mg // *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2015. No. 5. С. 30—36.
12. *Наумова Е.А., Белов Н.А.* Высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al—Ca—Zn—Mg // *Новости материаловедения. Наука и техника: Науч. электрон. журн.* 2014. No. 6.
13. *Belov N.A., Alabin A.N., Naumova E.A., Matveeva I.A.* Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
14. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В.* Структура, фазовый состав и упрочнение литейных алюминиевых сплавов системы Al—Ca—Mg—Sc // *Физика металлов и металловедение.* 2016. Т. 117. No. 2. С. 196—203.
15. *Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V.* Optimization of hardening of Al—Zr—Sc casting alloys // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5890—5899.

16. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of  $Al_3Sc$  precipitates in Al (Sc) alloys // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1909—1919.
  17. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al—Sc alloys // *Mater. Design.* 2012. Vol. 42. P. 347—352.
- ## References
1. Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V. Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998.
  2. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminum alloys. *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. No. 1. P. 19—44.
  3. Filatov Yu.A. Deformable Al—Mg—Sc alloys and possible regions of their application. *J. Adv. Mater.* 1995. No. 5. P. 386—390.
  4. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al—Mg—Sc alloys. II. *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. A280. P. 97—101.
  5. Yelagin V.I., Zaharov V.V., Rostova T.D., Filatov Yu.A. Zakonomernosti legirovaniya alyuminievykh splavov skandiem [Laws of alloying aluminum alloy scandium]. *Vestnikk nou-hau.* 1993. No. 2 (iss. 1). P. 62—66.
  6. Yelagin V.I., Zaharov V.V., Rostova T.D., Filatov Yu.A. Nekotorye metallovedcheskie printsipy legirovaniya, tekhnologii proizvodstva i termicheskoi obrabotki alyuminievykh splavov, soderzhashchikh skandii [Some principles metallurgy, production and heat treatment technology of aluminum alloys containing scandium]. *Voprosy aviatsionnoi nauki i tekhniki. Seriya Tekhnologiya legkikh splavov.* 1989. No. 9. P. 27—34.
  7. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zaharov V.V. Perspektivy primeneniya svarivaemykh splavov sistemy Al—Mg—Sc [Prospects for the use of welded alloys Al—Mg—Sc system]. *Tekhnologiya legkikh splavov.* 1997. No. 5. P. 8—10.
  8. Zolotarevskii V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteinykh alyuminievykh splavov [Metallurgical cast aluminum alloys]. Moscow: MISIS, 2005.
  9. Belov N.A., Savchenko S.V., Belov V.D. Atlas mikrostruktur promyshlennykh siluminov [Atlas of microstructures industrial silumins]. Moscow: MISIS, 2009.
  10. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties. London/Boston: Butterworths, 1976.
  11. Naumova E.A., Belov N.A., Bazlova T.A. Vliyanie termoobrabotki na strukturu i uprochnenie liteinogo alyuminievykh evtekticheskogo splava  $Al_9Zn_4Ca_3Mg$  [Effect of heat treatment on structure and strengthening of cast eutectic aluminum alloy  $Al_9Zn_4Ca_3Mg$ ]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2015. No. 5. P. 30—36.
  12. Naumova E.A., Belov N.A. Vysokoprochnyi liteinyi alyuminievyi splav na osnove sistemy Al—Ca—Zn—Mg [High-strength casting aluminum base alloy system Al—Ca—Zn—Mg]. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika.* 2014. No. 6.
  13. Belov N.A., Alabin A.N., Naumova E.A., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
  14. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Struktura, fazovyi sostav i uprochnenie liteinykh alyuminievykh splavov sistemy Al—Ca—Mg—Sc [The structure, phase composition and hardening of cast aluminum alloys of Al—Ca—Mg—Sc]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2016. Vol. 117. No. 2. P. 196—203.
  15. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of hardening of Al—Zr—Sc casting alloys. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. P. 5890—5899.
  16. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of  $Al_3Sc$  precipitates in Al (Sc) alloys. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1909—1919.
  17. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al—Sc alloys. *Mater. Design.* 2012. Vol. 42. P. 347—352.

РОСТ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ПРОСЛОЙКИ ( $\alpha$ Ti) В СПЛАВАХ Ti–Co

© 2016 г. А.С. Горнакова, С.И. Прокофьев, Б.Б. Страумал, К.И. Колесникова

Институт физики твердого тела (ИФТТ) РАН, г. Черноголовка

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 29.01.15 г., доработана 18.10.15 г., подписана в печать 22.10.15 г.*

Исследовалось влияние температуры на образование зернограничной прослойки ( $\alpha$ Ti) в сплавах Ti–2мас.%Co и Ti–4мас.%Co в двухфазной области ( $\alpha$ Ti) + ( $\beta$ Ti) фазовой диаграммы Ti–Co в интервале температур 690–810 °C. Изучена кинетика роста толщины ( $\Delta$ ) зернограничной прослойки фазы ( $\alpha$ Ti) в сплаве Ti–2мас.%Co при температуре 750 °C. Показана ее зависимость от времени отжига как  $\Delta \sim t^{1/3}$ . Анализ результатов экспериментальных наблюдений позволяет предположить, что увеличение  $\Delta$  является проявлением процесса коалесценции ( $\alpha$ Ti), который контролируется объемной диффузией.

**Ключевые слова:** титановые сплавы, кобальт, распад пересыщенного твердого раствора, выделение второй фазы, границы зерен, кинетика, диффузия, коалесценция.

**Горнакова А.С.** — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории поверхностей раздела в металлах ИФТТ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 2). E-mail: alenahas@issp.ac.ru.

**Прокофьев С.И.** — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИФТТ РАН. E-mail: prokof@issp.ac.ru.

**Страумал Б.Б.** — докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической химии, вед. науч. сотр. лаборатории гибридных наноматериалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4), зав. лабораторией поверхностей раздела в металлах ИФТТ РАН. E-mail: straumal@issp.ac.ru.

**Колесникова К.И.** — аспирант кафедры физической химии НИТУ «МИСиС». E-mail: kolesnikova@misis.ru.

**Для цитирования:** Горнакова А.С., Прокофьев С.И., Страумал Б.Б., Колесникова К.И. Рост зернограничной прослойки ( $\alpha$ Ti) в сплавах Ti–Co // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 69–77.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-69-77.

Gornakova A.S., Prokofjev S.I., Straumal B.B., Kolesnikova K.I.

**Growth of ( $\alpha$ Ti) grain boundary layers in Ti–Co alloys**

The paper studies the effect of temperature on the formation of ( $\alpha$ Ti) grain boundary layer in Ti–2wt.%Co and Ti–4wt.%Co alloys in the ( $\alpha$ Ti) + ( $\beta$ Ti) two-phase region of the Ti–Co phase diagram within the temperature range of 690–810 °C. The paper studies kinetics of thickness growth ( $\Delta$ ) of the ( $\alpha$ Ti) phase grain boundary layer in Ti–2wt.%Co alloy at a temperature of 750 °C. It demonstrates dependence of the thickness of grain boundary layer on the annealing time as  $\Delta \sim t^{1/3}$ . Analysis of experimental results suggests that increase in  $\Delta$  is a manifestation of the ( $\alpha$ Ti) coalescence process controlled by volume diffusion.

**Keywords:** titanium alloys, cobalt, decomposition of supersaturated solid solution, second phase precipitation, grain boundaries, kinetics, diffusion, coalescence.

**Gornakova A.S.** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research associate, Laboratory of interfaces in metals, Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences (ISSP RAS) (142432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 2). E-mail: alenahas@issp.ac.ru.

**Prokofjev S.I.** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior research associate, ISSP RAS. E-mail: prokof@issp.ac.ru.

**Straumal B.B.** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof. of the Department of physical chemistry, leading researcher of the Laboratory of hybrid nanomaterials of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4), head of the Laboratory of interfaces in metals of the ISSP RAS. E-mail: straumal@issp.ac.ru.

**Kolesnikova K.I.** — postgraduate student, Department of physical chemistry of NUST «MISIS». E-mail: kolesnikova@misis.ru.

**Citation:** Gornakova A.S., Prokofjev S.I., Straumal B.B., Kolesnikova K.I. Rost zernogranichnoi prosloiki ( $\alpha$ Ti) v splavakh Ti–Co. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 69–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-69-77.

**Введение**

Образование прослоек второй фазы на границах зерен (ГЗ) сильно влияет на механические свойства многофазных материалов, в частности сплавов на основе титана, которые нередко подвер-

гаются закалке и старению для достижения высокой механической прочности [1–4]. Так, фаза  $\alpha$ (Ti) часто формирует своего рода «оторочки» в двухфазных поликристаллах  $\alpha$ (Ti, Me) +  $\beta$ (Ti, Me)

титановых сплавов (Me — легирующие элементы в титане) [5—8]. Такие «оторочки» второй фазы могут существенно влиять на свойства титановых и алюминиевых сплавов, например на обрабатываемость резанием [6], а также способствовать возникновению трещин при разрушении [8, 9]. Мы предполагаем, что морфология фаз в титановых сплавах и, в частности, образование подобных «оторочек» могут определяться не только объемными фазовыми переходами [5, 7], но и зернограницными фазовыми превращениями [10, 11]. Вторая твердая фаза на ГЗ может как создавать сплошные прослойки, так и состоять из отдельных частиц [11, 12]. При этом, в зависимости от температуры, равновесию могут соответствовать или сплошные прослойки, или цепочки частиц [10, 13]. Кинетика формирования зернограницных прослоек второй фазы является важным фактором, контролирующим механические свойства сплавов. Поэтому ее изучение, а также определение влияния на нее температуры имеют большое практическое значение — полученные результаты используются при выборе параметров термообработки, обеспечивающих оптимальные характеристики многофазных сплавов.

Цель данной работы — исследование влияния температуры и времени отжига на рост зернограницных прослоек в сплавах Ti—2мас.%Co и Ti—4мас.%Co.

## Материалы и методы исследования

Для приготовления сплавов Ti—2мас.%Co и Ti—4мас.%Co использовали титан марки ТИ-1

(99,9 %) и кобальт (99,99 %). Концентрация примесей в титане ТИ-1 составляла, мас.-%: Fe < 0,005, Si < 0,01, N < 0,002, C < 0,07, O < 0,01, H < 0,01.

Сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере чистого аргона, затем они кристаллизовались при быстром охлаждении. Полученные цилиндрические ( $\varnothing$  10 мм) слитки сплавов были структурно и химически однородны по всей длине. На электроискровом станке из них были нарезаны шайбы толщиной 5 мм. Их поверхность шлифовали и подвергали химической обработке для снятия поврежденного поверхностного слоя. Затем часть образцов запаивали в кварцевые ампулы, отжигали в вакууме при остаточном давлении  $4 \cdot 10^{-4}$  Па и закачивали в воде. Отжики осуществляли в интервале температур 690—810 °С, т.е. в двухфазной области ( $\alpha$ Ti) + ( $\beta$ Ti) фазовой диаграммы Ti—Co [14]. Кинетику эволюции микроструктуры изучали на образцах сплава Ti—2мас.%Co, которые отжигали при температуре 750 °С в течение 45 мин, 20 ч и 816 ч. Параметры всех отжигов представлены в табл. 1. Затем отожженные образцы шлифовали, механически полировали и для выявления микроструктуры химически травили в 1 %-ном водном растворе HF.

Исследование микроструктуры образцов и количественные измерения толщины зернограницных прослоек проводили с использованием изображений, полученных с помощью оптического микроскопа «Neophot-32» (Германия), оборудованного цифровой камерой «Canon Digital Rebel XT» (Япония) (10 Мпикс.). В частности, по микрофотографиям определяли средний размер

Таблица 1

**Средняя толщина ( $2\Delta$ ) зернограницных прослоек и средний размер ( $R$ ) зерна ( $\beta$ Ti) в образцах, отожженных по различным режимам**

| Параметры отжига   |          | Ti—2мас.%Co     |           | Ti—4мас.%Co     |           |
|--------------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Температура, °С    | Время, ч | $2\Delta$ , мкм | $R$ , мкм | $2\Delta$ , мкм | $R$ , мкм |
| Исходное состояние |          | <0,5            | —         | —               | —         |
| 690                | 720      | 24              | 151       | 24              | 188       |
| 720                | 720      | 39              | 177       | 34              | 162       |
| 750                | 0,75     | $5,2 \pm 0,3$   | —         | —               | —         |
|                    | 20       | $12,3 \pm 0,5$  | —         | —               | —         |
|                    | 816      | $42 \pm 1,0$    | 128       | 45              | 169       |
| 780                | 864      | 54              | 126       | 43              | 163       |
| 810                | 720      | 58              | 167       | 48              | 156       |

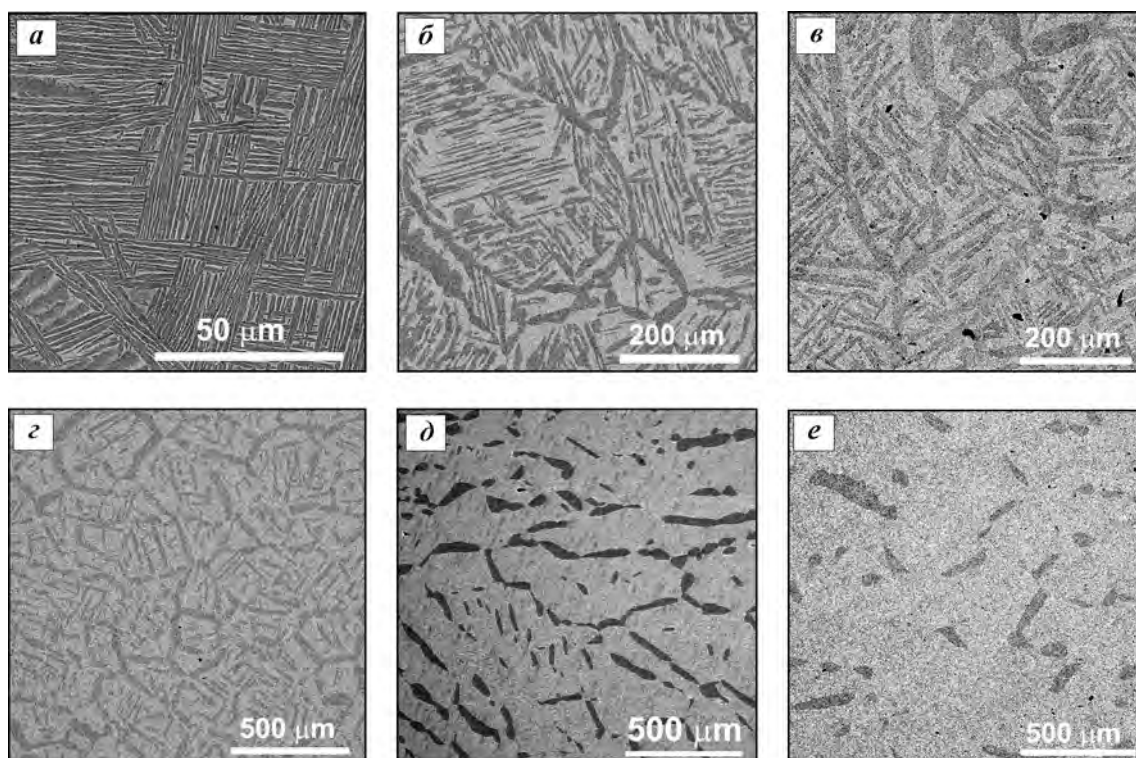
Примечание. Неуказанные ошибки определения  $2\Delta$  не превышают 5 %.

зерна  $R = (S/\pi)^{1/2}$ , где  $S$  — средняя площадь зерна, а также среднюю толщину ( $2\Delta$ ) зернограницных прослоек фазы ( $\alpha\text{Ti}$ ). Результаты этих измерений представлены в табл. 1. Если недостаточное разрешение оптических изображений не позволяло измерить толщину зернограницных прослоек (в исходных сплавах и сплавах  $\text{Ti—2мас.}\%\text{Co}$  после кратковременных отжигов при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ), то для этой цели применяли изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega TS 5130 MM» (Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром LINK («Oxford Instruments», Великобритания). Его также использовали для определения химического состава фаз, составляющих микроструктуру образцов, и среднего химического состава образцов, выявляемого сканированием зонда по их поверхности. Структурно-фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре «Siemens D-500» (Германия) в  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Фазовый анализ и расчет параметров решетки выполняли в программе «PowderCell for Windows Version 2.4.08.03.2000» («Werner Kraus & Gert Nolze», BAM, Berlin).

## Экспериментальные результаты

### Микроструктура исходных сплавов

На рис. 1, *а* показана исходная (до отжига) микроструктура сплава  $\text{Ti—4мас.}\%\text{Co}$ . Она представляет собой зерна, субструктура которых состоит из разноориентированных колоний чередующихся вытянутых ламелей темной и светлой фаз. Возникновение этих колоний является результатом закалки слитков приготовленных сплавов. На ГЗ колонии ламелей обрываются, и разориентация ламелей позволяет хорошо различать на микрофотографиях ГЗ, которые покрыты тонким слоем темной фазы. Из-за высокой дисперсности структуры мы не смогли надежно определить химический состав этих фаз, однако он был установлен для менее дисперсной микроструктуры сплавов после отжига. Химический и структурный анализ темной и светлой фаз показал, что они являются, соответственно, ( $\alpha\text{Ti}$ ) и ( $\beta\text{Ti}$ ) согласно фазовой диаграмме  $\text{Ti—Co}$  [14]. Структурный анализ исходного сплава  $\text{Ti—4мас.}\%\text{Co}$  подтверждает это (см. табл. 2). Согласно микроанализу, средняя кон-



**Рис. 1.** Микроструктура сплава  $\text{Ti—4мас.}\%\text{Co}$  — исходного (*а*) и после отжига (*б–е*) при разных температурах (СЭМ)

$T, ^\circ\text{C}$ : 690 (*б*), 720 (*в*), 750 (*г*), 780 (*д*), 810 (*е*)

Фаза ( $\alpha\text{Ti}$ ) выглядит более темной

Таблица 2

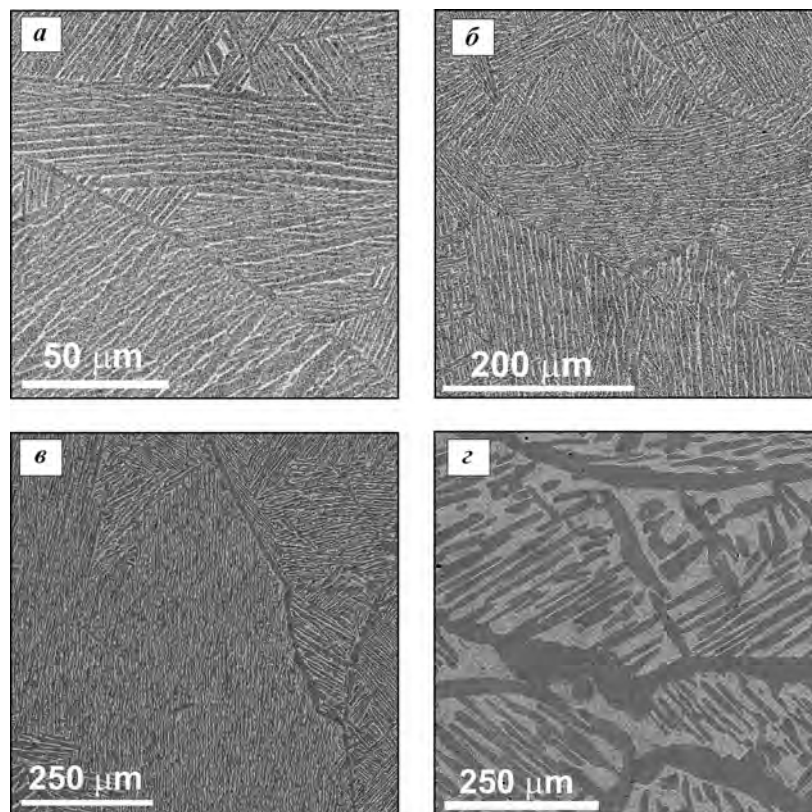
**Параметры кристаллической решетки фаз и соотношение количества фаз в сплаве Ti–4мас.%Co до и после отжига при 780 °C**

| Состояние сплава | $(\alpha\text{Ti})$ |                       |        | $(\beta\text{Ti})$ |                           |
|------------------|---------------------|-----------------------|--------|--------------------|---------------------------|
|                  | Доля, %             | Параметры решетки, нм |        | Доля, %            | Параметр решетки $a$ , нм |
|                  |                     | $a$                   | $c$    |                    |                           |
| До отжига        | 74,2                | 0,2952                | 0,4690 | 25,8               | 0,3205                    |
| После отжига     | 80,9                | 0,2955                | 0,4689 | 19,1               | 0,3201                    |

центрация кобальта в обоих сплавах близка к задававшейся при их приготовлении. Отметим, что их микроstructures в исходном состоянии подобны (см. рис. 1, *a* и 2, *a*).

### Влияние температуры отжига и содержания кобальта на микроstructure сплавов

Установлено, что отжики приводят к разрушению ламellarной субstructure зерен (см. рис. 1). При повышении температуры отжига растет дефектность ламелей ( $\alpha\text{Ti}$ ): они разрываются, между соседними ламелями появляются перетяжки, после чего ламели объединяются. В целом, при увеличении температуры отжига ламели ( $\alpha\text{Ti}$ ) утолщаются и становятся короче. Микрофотографии на рис. 1 также показывают, что одновременно утолщаются зернограницные прослойки ( $\alpha\text{Ti}$ ) (см. также табл. 1) и вдоль них в зернах формируются области, свободные от ( $\alpha\text{Ti}$ ). Дальнейший рост температуры обуславливает образование изолированных включений ( $\alpha\text{Ti}$ ), внедренных в матрицу, состоящую из светлой фазы ( $\beta\text{Ti}$ ). Отметим, что на приведенных микрофотографиях области светлой фазы неоднородны. Они содержат субstructure, которая, вероятно, является результатом распада ( $\beta\text{Ti}$ ) при закалке отожженных образцов в воде. Эта субstructure состоит из тонких слоев ( $\alpha\text{Ti}$ ) и ( $\beta\text{Ti}$ ), что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. К сожалению, из-за высокой ошибки нам не удалось надежно определить зависимость концентрации Co в ( $\beta\text{Ti}$ ) от температуры. При наиболее высоких температурах (780 и 810 °C) практически вся фаза ( $\alpha\text{Ti}$ )



**Рис. 2.** Микрофотографии (СЭМ) сплава Ti–2мас.%Co – исходного (*a*) и отожженного (*б–з*) в течение различного времени при температуре 750 °C  
 $t = 45$  мин (*б*), 20 ч (*в*), 816 ч (*з*)  
 Фаза ( $\alpha\text{Ti}$ ) выглядит более темной

сосредоточена на ГЗ в виде прослоек и/или отдельных зернограницных включений. В соответствии с фазовой диаграммой, доля ( $\alpha\text{Ti}$ ) уменьшается с ростом температуры, что особенно хорошо видно при сравнении рис. 1, *д* и *е*.

В целом, наблюдаемые изменения микроstructure можно рассматривать как проявление процесса ее огрубления. Поскольку при увеличении температуры кинетика огрубления, которая при достаточно больших временах отжига контролируется объемной диффузией, ускоряется, то на

микрофотографиях рис. 1 можно проследить несколько последовательных этапов ее эволюции.

Согласно табл. 1, концентрация кобальта в сплаве слабо влияет на толщину зернограничных прослоек и средний размер зерен во всем исследованном интервале температур меняется незначительно.

### Влияние продолжительности отжига при 750 °С на микроструктуру сплава Ti–2мас.%Co

Анализ рис. 2 показывает, что в процессе отжига при 750 °С области ( $\alpha$ Ti) внутри зерен укрупняются при одновременном утолщении зернограничных прослоек ( $\alpha$ Ti) (см. также табл. 1). Характер изменений микроструктуры при увеличении времени отжига (особенно нагляден рис. 2, з) свидетельствует о развитии со временем процесса огрубления выделений ( $\alpha$ Ti) (выше рассмотрена динамика огрубления в сплаве Ti–4мас.%Co с ростом температуры отжига, см. рис. 1).

### Анализ и обсуждение результатов

Установлено (см. рис. 3), что средняя толщина зернограничных прослоек ( $\alpha$ Ti) в исследуемых сплавах Ti–Co растет при повышении температуры. Отжики сплава Ti–2мас.%Co при  $T = 750$  °С в течение 45 мин, 20 ч и 816 ч показали, что при увеличении времени отжига ЗГ-прослойка ( $\alpha$ Ti) становится толще (см. табл. 1). Для рассмотрения кинетики ее роста была построена в двойных логарифмических координатах зависимость средней полутолщины ЗГ-прослойки ( $\alpha$ Ti) от времени (рис. 4). Видно, что ее экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой с наклоном  $0,31 \pm 0,02$ , который очень близок к величине  $1/3$ . Как известно, кинетика роста второй фазы при распаде пересыщенного раствора, контролируемом объемной диффузией, обычно подчиняется параболическому закону  $\Delta \sim t^{1/2}$  [15]. Отметим, что при этом подразумевается исходная химическая и структурная однородность матрицы. Действительно, известно, что структурные неоднородности матрицы — такие, как границы зерен, могут приводить к отклонениям от параболического закона роста [15]. Как показано выше, в исходном состоянии (до отжига) субструктура зерен состоит из колоний, содержащих ламели ( $\alpha$ Ti) и ( $\beta$ Ti), а следовательно, и межфазные границы ( $\alpha$ Ti)/( $\beta$ Ti). Естественнo предположить, что диффузия по меж-

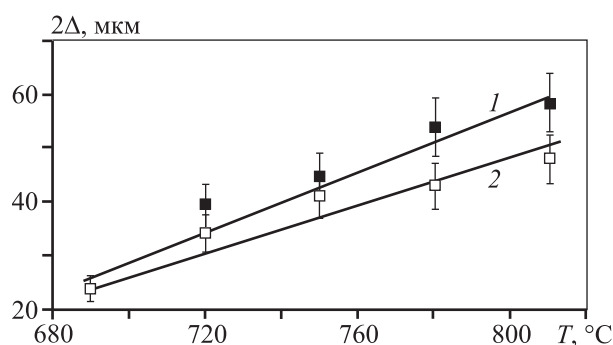


Рис. 3. Температурная зависимость средней толщины ( $2\Delta$ ) зернограничной прослойки ( $\alpha$ Ti) в сплавах Ti–2мас.%Co (1) и Ti–4мас.%Co (2)

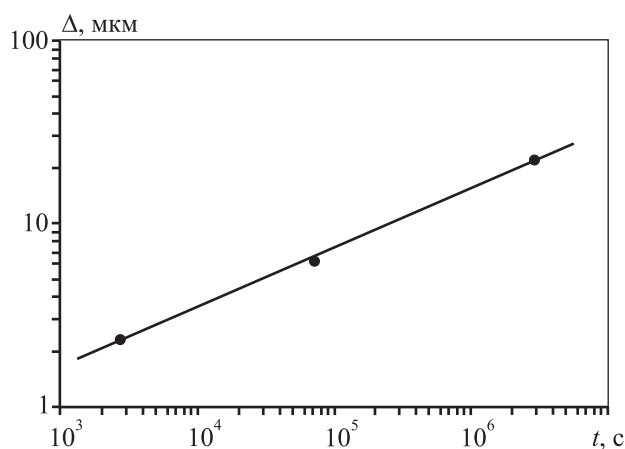


Рис. 4. Зависимость средней полутолщины ( $\Delta$ ) зернограничной прослойки ( $\alpha$ Ti) в сплаве Ti–2мас.%Co при 750 °С от времени

фазным границам ( $\alpha$ Ti)/( $\beta$ Ti) может вносить существенный вклад в рост зернограничных прослоек ( $\alpha$ Ti). Тогда показатель степени  $1/3$  может быть обусловлен зависимостью эффективного коэффициента взаимной диффузии ( $D_{\text{eff}}$ ) от времени, которая может быть связана с:

а) изменением со временем относительного вклада объемной и межфазной диффузии из-за снижения со временем градиента концентрации кобальта внутри зерен;

б) уменьшением плотности межфазных границ и, следовательно, их вкладом в массоперенос, а также удлинением среднего диффузионного пути до межфазной границы при укрупнении ламелей ( $\alpha$ Ti) внутри зерен со временем отжига;

в) снижением концентрационного градиента при увеличении времени отжига, что может привести к уменьшению  $D_{\text{eff}}$  из-за возможной зависимости коэффициента взаимной диффузии от концентрации.

Эти три фактора могут приводить к уменьшению  $D_{\text{eff}}$  со временем. В предположении, что  $\Delta \sim (D_{\text{eff}} t)^{1/2}$ , ожидаемая зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии от времени имеет вид  $D_{\text{eff}} \sim t^{-1/3}$ .

Было получено выражение, позволяющее по данным о толщине прослойки растущей зернограничной  $\alpha$ -фазы и времени ее роста определить эффективный коэффициент взаимной диффузии. Для этого рассматривался контролируемый объемной диффузией ( $D_{\text{eff}}$ ) рост слоя  $\alpha$ -фазы с концентрацией  $c_\alpha$  на границе сферического зерна радиусом  $R$  из пересыщенного раствора с концентрацией  $c_0$ . На границе зернограничного слоя  $\alpha$ -фазы она находится в равновесии с  $\beta$ -фазой (с концентрацией  $c_\beta$ ), образующейся на межфазной границе  $\alpha/\beta$  в процессе распада пересыщенного раствора. Принято, что  $D_{\text{eff}}$  не зависит от концентрации.

Из баланса вещества на межфазной границе  $\alpha/\beta$  следует уравнение

$$(c_\alpha - c_\beta) \frac{dp}{dt} = D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=p(t)}, \quad (1)$$

где  $p$  — координата границы слоя  $\alpha$ -фазы,  $r$  — радиальная координата.

Внутри зерна ( $\beta$ -фаза) диффузия описывается следующим образом:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (2)$$

с начальными и граничными условиями  $c(r, t=0) = c_0$ ,  $r \leq R$  и  $c(p, t) = c_\beta$ .

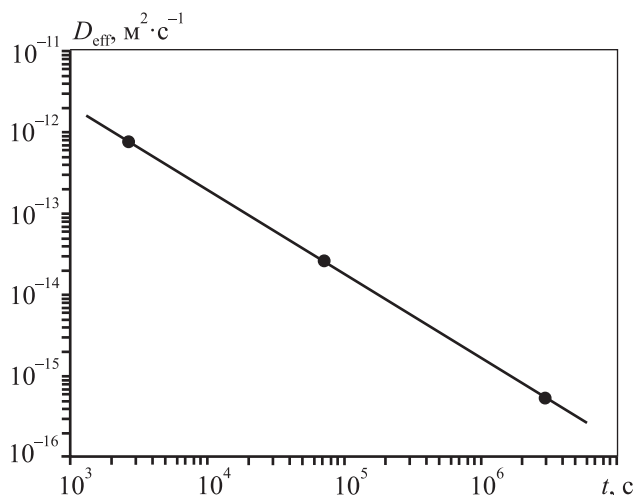
Решение задачи приводит к выражению

$$D_{\text{eff}} = (R - \Delta)^2 / (4\lambda^2 t), \quad (3)$$

где, если рассматривать концентрацию кобальта, параметр  $\lambda$  определяется уравнением

$$\sqrt{\pi} \lambda^3 \frac{\text{erfc}(\lambda)}{\exp(-\lambda^2)} - \lambda^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{c_\beta^{\text{Co}} - c_0^{\text{Co}}}{c_\beta^{\text{Co}} - c_\alpha^{\text{Co}}} \right) = 0. \quad (4)$$

С помощью уравнений (3) и (4) из экспериментальных данных, полученных для образцов сплава Ti—2мас.%Co, отожженных в течение различного времени при температуре 750 °С, были вычислены значения эффективного коэффициента взаимной диффузии. На рис. 5 в двойных логарифмических координатах показана зависимость этого показателя от времени, наклон которой равен  $-1,04 \pm 0,01$ . Таким образом, имеет место зависимость  $D_{\text{eff}} \sim t^{-1}$ , а не  $D_{\text{eff}} \sim t^{-1/3}$ . Ее можно переписать как  $(D_{\text{eff}} t)^{1/2} \approx \text{const}$ . Это говорит о том, что зер-



**Рис. 5.** Зависимость от времени эффективного коэффициента взаимной диффузии, полученного с помощью уравнений (3) и (4) из данных по кинетике роста зернограничной прослойки ( $\alpha\text{Ti}$ ) в сплаве Ti—2мас.%Co при температуре 750 °С

нограничные прослойки растут гораздо медленнее, чем это ожидается при диффузионном распаде пересыщенного раствора.

Следовательно, рост зернограничных прослоек ( $\alpha\text{Ti}$ ) связан не с распадом пересыщенного раствора, контролируемым диффузией в объеме зерен и по межфазным границам ( $\alpha\text{Ti}$ )/( $\beta\text{Ti}$ ), а, вероятно, является результатом процесса огрубления ( $\alpha\text{Ti}$ ). Действительно, при увеличении толщины зернограничных прослоек уменьшается площадь межфазных границ, а следовательно, и связанная с ними энергия. Увеличение толщины зернограничных прослоек, обусловленное распадом пересыщенного раствора ( $\beta\text{Ti}$ ), не наблюдается нами, вероятно, потому, что оно мало и заканчивается за короткое время из-за малой толщины ламелей ( $\alpha\text{Ti}$ ) и ( $\beta\text{Ti}$ ) в колониях.

Огрубление, происходящее в это же время в объеме зерен, приводит к сфероидизации пластин ламелей (при отсутствии значительной анизотропии поверхностного натяжения межфазных границ). Этот процесс сопровождается развитием нестабильностей формы пластинчатых ламелей. Нестабильности формы связаны с движением концов ламелей в результате преимущественного растворения и с развитием неоднородности толщины пластин, приводящей к разделению их на части и соединению соседних пластин перетяжками [16]. Описанные выше особенности динамики формирования ламелей при увеличении времени отжига можно видеть на рис. 2. Рис. 1 демонстрирует

такие же изменения формы ламелей при повышении температуры отжига. Отметим, что подобное поведение ламеллярных структур в процессе огрубления наблюдалось ранее во многих работах, например в [17–20]. Это дает основание считать, что причиной роста толщины зернограничных прослоек ( $\alpha\text{Ti}$ ) является именно огрубление. Действительно, во всех зернах межфазная граница, связанная с зернограничными прослойками данного зерна, имеет, в среднем, отрицательную кривизну, а огибающая поверхность, построенная вокруг колоний ламелей в объеме зерна, как и индивидуальные ламели, — положительную среднюю кривизну. Это определяет движущую силу роста зернограничных прослоек ( $\alpha\text{Ti}$ ), конечным результатом которого, вероятно, является очистка объема зерен от ( $\alpha\text{Ti}$ ). По-видимому, рост зернограничных прослоек происходит в основном за счет ламелей, определяющих форму огибающей поверхности, и слабо зависит от кинетики изменений размеров и формы остальных ламелей в объеме зерна.

Таким образом, установлено, что в процессе огрубления, контролируемого объемной диффузией, увеличение толщины зернограничных прослоек ( $\alpha\text{Ti}$ ) происходит по закону, близкому к  $\Delta \sim t^{1/3}$ . Такому же закону следует рост среднего размера в ансамбле сферических включений [21–23], цилиндрических включений [24, 25] и, как показано автором [26, 27] в рамках гипотезы статистического самоподобия, в ансамбле включений произвольной подобной формы.

## Заключение

Исследовано влияние температуры и концентрации кобальта на образование зернограничной прослойки ( $\alpha\text{Ti}$ ) в сплавах  $\text{Ti}-2\text{мас.}\%\text{Co}$  и  $\text{Ti}-4\text{мас.}\%\text{Co}$  в двухфазной области ( $\alpha\text{Ti}$ ) + ( $\beta\text{Ti}$ ) фазовой диаграммы  $\text{Ti}-\text{Co}$  в интервале температур 690–810 °С. Изучена также кинетика роста толщины зернограничной прослойки фазы ( $\alpha\text{Ti}$ ) в сплаве  $\text{Ti}-2\text{мас.}\%\text{Co}$  при температуре 750 °С. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что рост зернограничных прослоек ( $\alpha\text{Ti}$ ), происходящий по закону  $\sim t^{1/3}$ , определяется процессом огрубления, контролируемым диффузией в объеме зерен.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-03-00894, 16-53-12007, 15-03-01127 и 15-53-06008), Немецкого научно-исследовательского общества и Министерства науки, технологии и космоса Израиля.*

## Литература

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИС—МАТИ, 2009.
2. Колачев Б.А. Физическое металловедение титана. М.: Металлургия, 1976.
3. Колачев Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической техники. М.: МАИ, 2001.
4. Колачев Б.А., Бецофен С.Я., Бунин Л.А., Володин В.А. Физико-механические свойства легких конструкционных сплавов. М.: Металлургия, 1995.
5. Колачев Б.А., Лясоцкая В.С. Корреляция между диаграммами изотермических и анизотермических превращений и фазовыми диаграммами состояния для упрочненных титановых сплавов // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2003. No. 4. С. 3–9; Kolachev B.A., Lyasotskaya V.S. Correlation between diagrams of isothermal and anisothermal transformations and phase composition diagram of hardened titanium alloys // Metal Sci. Heat Treat. 2003. Vol. 45. P. 119–126.
6. Егорова Ю.Б., Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Влияние структуры на обрабатываемость резанием титановых сплавов // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2003. No. 4. С. 16–21; Egorova Yu.B., Il'in A.A., Kolachev B.A., Nosov V.K., Mamonov A.M. Effect of the structure on the cutability of titanium alloys // Metal Sci. Heat Treat. 2003. Vol. 45. P. 134–139.
7. Колачев Б.А., Вейцман М.Г., Гуськова Л.Н. Структура и механические свойства отожженных  $\alpha+\beta$  титановых сплавов // Металловедение и терм. обраб. металлов. 1983. No. 8. С. 54–57; Kolachev B.A., Veitsman M.G., Gus'kova L.N. Structure and mechanical properties of annealed  $\alpha+\beta$  titanium alloys // Metal Sci. Heat Treat. 1983. Vol. 25. P. 626–631.
8. Фишгойт А.В., Майстров В.М., Ильин А.А., Розанов М.А. Взаимодействие коротких трещин со структурой металлов // Физ.-хим. механика материалов. 1989. No. 6. С. 24–27; Fishgoit A.V., Maistrov V.M., Il'in A.A., Rozanov M.A. Interaction of short cracks with the structure of metals // Sov. Mater. Sci. 1988. Vol. 24. P. 247–251.
9. Бобовников В.Н., Лукьяненко В.В., Фишгойт А.В. Влияние частиц нерастворимой фазы  $\text{Al}_3\text{FeNi}$  на кинетику роста усталостной трещины в сплаве АК4-1 // Металловедение и терм. обраб. металлов. 1982. No. 3. С. 36–38; Bobovnikov V.N., Luk'yanenko V.V., Fishgoit A.V. Effect of particles of the insoluble phase  $\text{Al}_3\text{FeNi}$  on the kinetics of fatigue crack propagation in alloy AK4-1 // Metal Sci. Heat Treat. 1982. Vol. 24. P. 191–194.

10. *Straumal B.B., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal A.B., Sidorenko A.S.* Wetting of grain boundaries in Al by the solid  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  phase // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 2057–2061.
11. *Straumal B.B., Gust W., Watanabe T.* Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Zn-rich part of the Zn–Sn phase diagram // *Mater. Sci. Forum.* 1999. Vol. 294. P. 411–414.
12. *Straumal B.B., Gornakova A.S., Kucheev Y.O., Baretzky B., Nekrasov A.N.* Grain boundary wetting by a second solid phase in the Zr–Nb alloys // *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. Vol. 21. P. 721–724.
13. *Straumal B.B., Gornakova A.S., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Sursaeva V.G., Baretzky B.* Continuous and discontinuous grain boundary wetting in the Zn–Al system // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 054202.
14. *Murray J.L.* Diagrams of binary titanium alloys // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. Vol. 3(1). P. 74–85.
15. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981.
16. *Sharma G., Ramanujan R.V., Tiwari G.P.* Instability mechanisms in lamellar microstructures // *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 875–889.
17. *Graham L.D., Kraft R.W.* Coarsening of eutectic microstructures at elevated temperatures // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1966. Vol. 236. P. 94–96.
18. *Tian Y.L., Kraft R.W.* Mechanisms of perlite spheroidization // *Metall. Trans. A.* 1987. Vol. 18A. P. 1403–1414.
19. *Wey M.Y., Choi J.H.* Coarsening of lamellar microstructures // *J. Korean Inst. Met. Mater.* 1994. Vol. 32. P. 1269–1273.
20. *Park D.-Y., Yang J.-M.* Coarsening of lamellar microstructures in directionally solidified yttrium aluminate/alumina eutectic fiber // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2991–2996.
21. *Лифшиц И.М., Слезов В.В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1958. Т. 35. С. 479–492.
22. *Wagner C.* Theorie der Älterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) // *Z. Electrochem.* 1961. Bd. 65. S. 581–591.
23. *Ardell A.J.* Effect of volume fraction on particle coarsening — theoretical considerations // *Acta Metall.* 1972. Vol. 20. P. 61–68.
24. *Speich G.R., Oriani R.A.* Rate of coarsening of copper precipitate in an alpha-iron matrix // *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1965. Vol. 233. P. 623–631.
25. *Ardell A.J.* The growth of gamma prime precipitates in aged Ni–Ti alloys // *Metall. Mater. Trans. B.* 1970. Vol. 1. P. 525–534.
26. *Mullins W.W.* The statistical self-similarity hypothesis in grain-growth and particle coarsening // *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59. P. 1341–1349.
27. *Mullins W.W., Viñals J.* Self-similarity and growth-kinetics driven by surface free-energy reduction // *Acta Mater.* 1989. Vol. 37. P. 991–997.

## References

1. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полкин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства [Titanium alloys. The composition, structure and properties]. Moscow: VILS-MATI, 2009.
2. *Kolachev B.A.* Fizicheskoe metallovedenie titana [Physical metallurgy of titanium]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
3. *Kolachev B.A., Eliseev Yu.S., Bratukhin A.G., Talalaev V.D.* Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиационной и авиационно-космической техники [Titanium alloys in the design and production of aircraft engines and aerospace equipment]. Moscow: MAI, 2001.
4. *Kolachev B.A., Betsofen S.Ya., Bunin L.A., Volodin V.A.* Fiziko-mekhanicheskiye svoystva legkikh konstruktsionnykh spлавov [Physical and mechanical properties of light structural alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1995.
5. *Kolachev B.A., Lyasotskaya V.S.* Correlation between diagrams of isothermal and anisothermal transformations and phase composition diagram of hardened titanium alloys. *Metal Sci. Heat Treat.* 2003. Vol. 45. P. 119–126.
6. *Egorova Yu.B., Il'in A.A., Kolachev B.A., Nosov V.K., Mamonov A.M.* Effect of the structure on the cutability of titanium alloys. *Metal Sci. Heat Treat.* 2003. Vol. 45. P. 134–139.
7. *Kolachev B.A., Veitsman M.G., Gus'kova L.N.* Structure and mechanical properties of annealed  $\alpha+\beta$  titanium alloys. *Metal Sci. Heat Treat.* 1983. Vol. 25. P. 626–631.
8. *Fishgoit A.V., Maistrov V.M., Il'in A.A., Rozanov M.A.* Interaction of short cracks with the structure of metals. *Sov. Mater. Sci.* 1988. Vol. 24. P. 247–251.
9. *Bobovnikov V.N., Luk'yanenko V.V., Fishgoit A.V.* Effect of particles of the insoluble phase  $\text{Al}_9\text{FeNi}$  on the kinetics of fatigue crack propagation in alloy AK4-1. *Metal Sci. Heat Treat.* 1982. Vol. 24. P. 191–194.
10. *Straumal B.B., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal A.B., Sidorenko A.S.* Wetting of grain boundaries in Al by the solid  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  phase. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 2057–2061.
11. *Straumal B.B., Gust W., Watanabe T.* Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Zn-rich part of the Zn–Sn phase diagram. *Mater. Sci. Forum.* 1999. Vol. 294. P. 411–414.

12. *Straumal B.B., Gornakova A.S., Kucheev Y.O., Baretzky B., Nekrasov A.N.* Grain boundary wetting by a second solid phase in the Zr—Nb alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2012. Vol. 21. P. 721—724.
13. *Straumal B.B., Gornakova A.S., Kogtenkova O.A., Protasova S.G., Sursaeva V.G., Baretzky B.* Continuous and discontinuous grain boundary wetting in the Zn—Al system. *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 054202.
14. *Murray J.L.* Diagrams of binary titanium alloys. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1982. Vol. 3(1). P. 74—85.
15. *Gurov K.P., Kartashkin B.A., Ugaste Yu.E.* Vzaimnaya difuziya v mnogofaznykh metallicheskih sistemakh [Interdiffusion in multiphase metallic systems]. Moscow: Nauka, 1981.
16. *Sharma G., Ramanujan R.V., Tiwari G.P.* Instability mechanisms in lamellar microstructures. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 875—889.
17. *Graham L.D., Kraft R.W.* Coarsening of eutectic microstructures at elevated temperatures. *Trans. Met. Soc. AIME.* 1966. Vol. 236. P. 94—96.
18. *Tian Y.L., Kraft R.W.* Mechanisms of perlite spheroidization. *Metall. Trans. A.* 1987. Vol. 18A. P. 1403—1414.
19. *Wey M.Y., Choi J.H.* Coarsening of lamellar microstructures. *J. Korean Inst. Met. Mater.* 1994. Vol. 32. P. 1269—1273.
20. *Park D.-Y., Yang J.-M.* Coarsening of lamellar microstructures in directionally solidified yttrium aluminate/alumina eutectic fiber. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2991—2996.
21. *Lifshitz I.M., Slyozov V.V.* O kinetike diffuzionnogo raspada peresyschennykh tverdykh rastvorov [On the kinetics of diffusion decomposition of supersaturated solid solutions]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki.* 1958. Vol. 35. P. 479—492.
22. *Wagner C.* Theorie der Älterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Z. Electrochem.* 1961. Bd. 65. S. 581—591.
23. *Ardell A.J.* Effect of volume fraction on particle coarsening — theoretical considerations. *Acta Metall.* 1972. Vol. 20. P. 61—68.
24. *Speich G.R., Oriani R.A.* Rate of coarsening of copper precipitate in an alpha-iron matrix. *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1965. Vol. 233. P. 623—631.
25. *Ardell A.J.* The growth of gamma prime precipitates in aged Ni—Ti alloys. *Metall. Mater. Trans. B.* 1970. Vol. 1. P. 525—534.
26. *Mullins W.W.* The statistical self-similarity hypothesis in grain-growth and particle coarsening. *J. Appl. Phys.* 1986. Vol. 59. P. 1341—1349.
27. *Mullins W.W., Viñals J.* Self-similarity and growth-kinetics driven by surface free-energy reduction. *Acta Mater.* 1989. Vol. 37. P. 991—997.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВЫХ ПСЕВДОЛИГАТУР $\text{Cu}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И АРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2016 г. А.А. Кузина

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

*Статья поступила в редакцию 10.06.15 г., доработана 22.05.16 г., подписана в печать 25.05.16 г.*

Исследованы механическое смешивание и последующее уплотнение порошковой смеси, состоящей из порошка-носителя (электролитическая медь с размером частиц 20–100 мкм) и нанопорошковой композиции-модификатора (порошки карбида кремния ( $\text{SiC}$ ) – 50÷70 %, нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) – 20÷30 %, гексафторалюмината натрия ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) – 10÷20 %) с размером частиц 70–100 нм, полученной по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Порошковые смеси содержали 2,5; 5; 10 и 15 % модификатора. Механическое смешивание осуществляли в течение 30–45 мин со скоростью 150 об/мин в планетарной мельнице «Пульверизетте-5». Проведен анализ смешивания исходных порошковых компонентов. Определены некоторые физико-технологические свойства полученных порошковых смесей – такие, как гранулометрический состав, плотность, насыпная масса, сыпучесть. Формирование брикетов – нанопорошковых псевдолигатур из порошковых смесей состава  $\text{Cu}-(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  с различным содержанием модификатора – осуществляли холодным прессованием в цилиндрической пресс-форме на гидравлическом прессе ПСУ-50 под давлением 85–310 МПа. Определены зависимости относительной плотности и пористости брикетов от давления прессования. Представлены микроструктуры прессованных псевдолигатур при максимальном давлении прессования. Полученные брикеты – нанопорошковые псевдолигатуры диаметром 25 мм, высотой до 2 мм, массой 5 г с относительной плотностью 53–85 % и пористостью 15–47 – предназначены для последующего ввода их в алюминиевый расплав с целью модифицирования.

**Ключевые слова:** нанопорошки, карбид кремния, нитрид кремния, порошок меди, механическое смешивание, прессование, плотность, пористость, модифицирование, порошковые псевдолигатуры.

**Кузина А.А.** – ассистент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета им. акад. С.П. Королева (Самарского университета) (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). E-mail: KuzinaAntonina@mail.ru.

**Для цитирования:** Кузина А.А. Получение нанопорошковых псевдолигатур  $\text{Cu}-(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  для модифицирования и армирования алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 78–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-78-84.

*Kuzina A.A.*

### **The obtaining nanopowder pseudo-ligatures $\text{Cu}-(\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4)$ for modification and reinforcement of aluminum alloys**

The paper studies mechanical mixing and subsequent compaction of a powder mixture consisting of a powdered carrying agent (electrolytic copper having particles size of 20–100  $\mu\text{m}$ ) and a nanopowder modifying composition (silicon carbide powders ( $\text{SiC}$ ) – 50÷70 %, silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) – 20÷30 %, sodium hexafluoroaluminate ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) – 10÷20 %) having particles size of 70–100 nm, obtained using azide self-propagating high-temperature synthesis technology. Modifying agent content in powder mixtures was 2,5, 5, 10 and 15 %. Mechanical mixing was carried out for 30–45 min at a rate of 150 rpm using the «Pulverizette-5» planetary mill. The study analyzes intermixing of initial powder components. It determines some physical and technological properties of powder mixtures obtained, such as granulometric composition, density, bulk mass, flowability. Nanopowder pseudo-ligatures briquettes are formed of  $\text{Cu}-(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  powder mixtures with various content of the modifying agent by cold pressing in a cylindrical press mold using the PSU-50 hydraulic press at a pressure of 85–310 MPa. The study determines dependencies of relative density and porosity of briquettes on compaction pressure. It presents microstructures of pressed pseudo-ligatures at the maximum compaction pressure. Obtained nanopowder pseudo-ligatures briquettes with a diameter of 25 mm, up to 2 mm in height, weighing 5 g, with a relative density of 53–85 % and porosity of 15–47 are intended for subsequent introduction into aluminum melt for further modification.

**Keywords:** nanopowders, silicon carbide, silicon nitride, copper powder, mechanical mixing, compaction, density, porosity, modification, powdered pseudo-ligatures.

**Kuzina A.A.** – assistant of the Department of metal technology and aviation materials, Samara National Research University (Samara University) (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: KuzinaAntonina@mail.ru.

**Citation:** Kuzina A.A. Poluchenie nanoporoshkovykh psevdoligatur  $\text{Cu}-(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  dlya modifitsirovaniya i armirovaniya alyuminievykh splavov. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2016. No. 5. P. 78–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-78-84.

## Введение

Получение качественных слитков и отливок композиционных алюминиевых сплавов определяется качеством исходных шихтовых материалов и особенно лигатур, используемых для эффективного легирования, модифицирования и армирования. Выбор способа производства лигатуры зависит от объема производства, ее требуемого качества, назначения, наличия плавильно-литейного оборудования и т.д. [1]. Лигатуры в сплавы можно вводить в твердом или жидком виде. В первом случае она используется наиболее широко (в виде чушек, прутков, гранул или брикетов-псевдолигатур), так как ее загрузка осуществляется на подину печи или поверх всей шихты, поэтому в процессе плавления лигатура не скапливается в одном месте, а почти равномерно распределяется по объему расплава.

Существуют различные способы получения лигатур для модифицирования металлов и сплавов [1–3]: сплавление чистых компонентов, восстановление легирующего металла из его соединений, метод порошковой металлургии и т.д. Последний вариант (смешивание порошков металлов и сплавов с последующим прессованием) позволяет точно дозировать содержание легирующих элементов в сплаве [4–6]. Рациональное смешивание порошков, правильный подбор режимов деформирования порошковых смесей и способов последующего ввода полученных псевдолигатур в расплав алюминиевых сплавов или алюминия различной степени чистоты обеспечивают необходимый комплекс свойств композиционных сплавов на алюминиевой основе [7, 8].

Модифицирование путем ввода в расплавы брикетов-псевдолигатур, содержащих тугоплавкие частицы, позволяет изменить зеренную структуру сплава и повысить механические и эксплуатационные характеристики материалов [1]. Так, за счет добавки в расплав 1 % наночастиц SiC возможно такое же возрастание степени деформации сплава в твердом состоянии, как и при использовании 10 % микрочастиц SiC. Однако для обеспечения надежного ввода наночастиц SiC в алюминиевый расплав рекомендуется совмещать данную операцию с ультразвуковой обработкой [9, 10].

В работах [11, 12] подтверждается, что известные способы непосредственного ввода в металлические расплавы порошкообразных модификаторов невозможны в случае использования нанопорошков,

так как наночастицы являются очень активными, легко слипаются, практически не смачиваются жидким расплавом и образуют в воздухе пылевидную взвесь, которая при определенных условиях способна к самовозгоранию и взрывоопасна.

Традиционные технологии получения алюминиевых композиционных сплавов, имеющие такие недостатки, как сложность, длительность, энергоемкость, часто и экологическая вредность, не позволяют также управлять процессом формирования структуры сплавов в полном объеме. В свою очередь, большими функциональными возможностями, доступностью и относительной простотой исполнения отличается метод получения композиционных Al-сплавов посредством модифицирования алюминиевых сплавов нанопорошковыми псевдолигатурами, состоящими из металлического порошка (носителя) и нанопорошка (модификатора). Так, нанопорошки, главным образом карбиды, нитриды, карбонитриды и т.д., вводятся в расплавы в виде прутков, отпрессованных из композиции «частицы алюминия (гранулы, сечка из алюминиевой проволоки) и частицы нанопорошка» с содержанием наночастиц до 2,7 %. Однако такого количества тонкодисперсных включений фазы-упрочнителя, равномерно распределенных между частицами металла, для получения композита с необходимыми свойствами является недостаточным [11, 12].

Цель данной работы — исследование технологии получения брикетов-псевдолигатур, состоящих из медного порошка-носителя и смеси нанопорошков модифицирующей фазы ( $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ) при увеличенном содержании последней.

## Методика исследований

Исследовали уплотнение порошковой смеси, состоящей из тугоплавких соединений SiC и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и металлического (Cu) порошка-носителя. Свойства компонентов приведены в табл. 1.

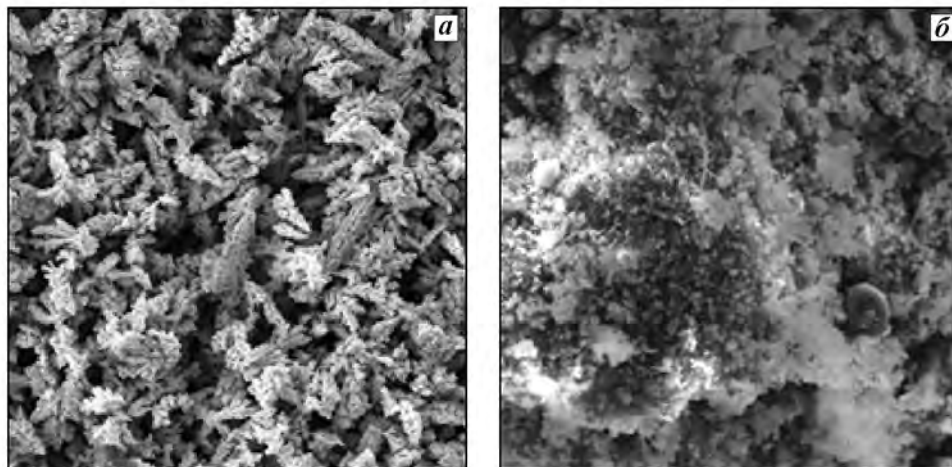
В качестве носителя псевдолигатуры был выбран порошок меди с размером частиц 20–100 мкм (рис. 1, а), имеющей высокую плотность ( $8920 \text{ кг/м}^3$ ) по сравнению с алюминиевым расплавом ( $2700 \text{ кг/м}^3$ ) и используемой в качестве легирующего компонента для алюминиевых сплавов.

Функцию ультрадисперсного модифицирующего порошка выполняла композиция порошков карбида кремния (SiC) — 50÷70 %, нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) — 20÷30 %, гексафторалюмината на-

Таблица 1

**Свойства компонентов псевдолигатуры [15, 16]**

| Элемент,<br>химическое соединение | Температура<br>плавления, °С | Плотность,<br>кг/м <sup>3</sup> | Модуль упругости,<br>ГПа | Коэффициент термического<br>расширения, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Cu                                | 1083                         | 8920                            | 110                      | 16,6                                                                     |
| SiC                               | 2830                         | 3170                            | 394                      | 4,7                                                                      |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>    | 1900                         | 3200                            | 200                      | 2,8                                                                      |

**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности частиц (×500, метод РЭМ)а – порошок меди; б – порошковая смесь SiC + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

трия (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) — 10÷20 %, полученных по азидной технологии самораспространяющегося высоко-температурного синтеза, с размерами частиц 70—100 нм (см. рис. 1, б). [13, 14]. В данной порошковой смеси криолит Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> является типичным флюсом для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов, он может способствовать введению керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия, а также защите расплава от окисления и насыщения водородом.

Механическое смешивание проводили в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 30—45 мин со скоростью 150 об/мин. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 20 мм. Соотношение масс шаров и порошковой смеси составляло 10 : 1. Для лучшего перемешивания планетарную мельницу заполняли на 1/3 объема. Однородность смешивания оценивали с помощью произвольно взятых проб — шихту считали однородной, если не менее 95 % этих проб имели почти одинаковые химический и гранулометрический составы.

Гранулометрический состав порошков определяли на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 Compact» (Германия), химический

состав — с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа «INCAx-act» на микроскопе «Tescan Vega SB» (Чехия), насыпную массу порошков — волюмометром (Россия), текучесть порошков — методом Холла.

Для формирования псевдолигатуры из порошковой смеси Cu—(SiC + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) применяли холодное прессование. Одноосное уплотнение смеси проводили в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 25 мм, высота брикетов составляла 1,5—2,0 мм, масса — 5 г. Давление прессования изменяли от 85 до 310 МПа.

Относительную плотность полученных псевдолигатур рассчитывали по формуле [6, 17]

$$\theta = (\gamma_{\text{прес}} / \gamma_{\text{комп}}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $\gamma_{\text{прес}}$  — расчетная плотность прессовки, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_{\text{комп}}$  — плотность компактного материала, г/см<sup>3</sup>.

Расчетную плотность прессовок определяли методом гидростатического взвешивания [18]:

$$\gamma_{\text{прес}} = \rho_{\text{в}} G_{\text{воз}} / (G_{\text{воз}} - G_{\text{в}}), \quad (2)$$

где  $\rho_{\text{в}}$  — плотность воды при комнатной темпера-

туре,  $\text{г/см}^3$ ;  $G_{\text{воз}}$  и  $G_{\text{в}}$  — масса прессовки соответственно на воздухе и в воде, г.

Для вычисления компактной плотности гетерогенной смеси нескольких порошков использовали уравнение [18]:

$$\gamma_{\text{компл}} = 100[(c_1/\gamma_1) + (c_2/\gamma_2) + (c_3/\gamma_3)]^{-1}, \quad (3)$$

где  $c_1, c_2, c_3$  — концентрации компонентов порошковой смеси, мас.%;  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  — их компактные плотности,  $\text{г/см}^3$ .

Пористость полученных брикетов рассчитывали по формуле [17, 18]

$$P = 100 - \theta, \quad (4)$$

где  $P$  — пористость материала, %;  $\theta$  — относительная плотность, %.

## Результаты и их обсуждение

Химический состав и некоторые физические и технологические свойства полученных

после размолва смесей порошков представлены в табл. 2 и 3.

При одинаковых режимах механического смешивания с увеличением содержания дисперсных включений ( $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ), равномерно распределенных между  $\text{Cu}$ -частицами, отмечается уменьшение среднего размера порошковых частиц в исследуемых композициях (см. табл. 3). Наибольшее значение плотности гетерогенной смеси порошков в компактном состоянии имеет состав  $\text{Cu}-2,5\%(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$ , что объясняется меньшей массовой концентрацией фазы-упрочнителя в порошковой смеси. С этим же фактором связано и большее значение насыпной массы у этого состава. Однако все исследуемые порошковые композиции не обладают текучестью, поэтому после прессования в брикетах наблюдается незначительная неоднородность по плотности.

На рис. 2 представлены микрофотографии частиц порошковых смесей исследуемых составов, полученных после смешивания.

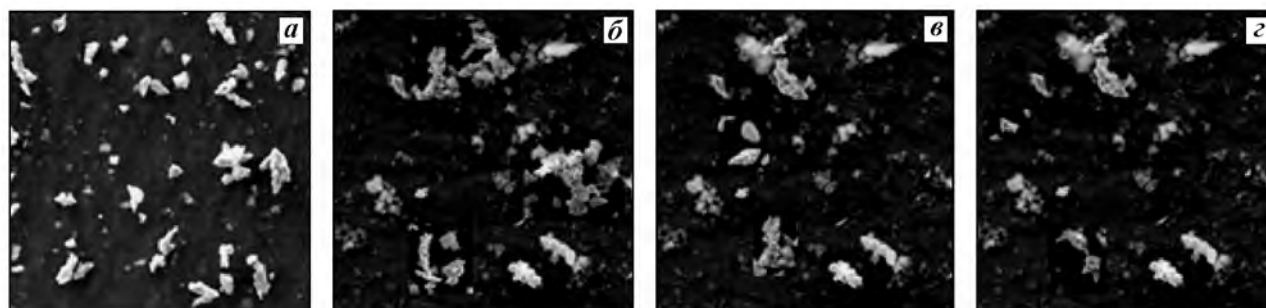


Рис. 2. Микрофотографии частиц порошковой смеси  $\text{Cu}-x(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  в насыпном состоянии при различных содержаниях модификатора ( $\times 2000$ , метод РЭМ)

$x, \%$ : а — 2,5, б — 5, в — 10, г — 15

Таблица 2

Химический состав, мас.%, исследуемых порошковых смесей  $\text{Cu}-x(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$

| $x, \%$ | C     | O    | Al   | Si    | Cu    | F    | N    | Na   |
|---------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 2,5     | 4,14  | 1,16 | 0,72 | 2,08  | 91,86 | —    | —    | 0,04 |
| 5       | 8,15  | 2,11 | 1,8  | 4,11  | 78,51 | 1,74 | 3,52 | 0,06 |
| 10      | 14,74 | 2,49 | 1,48 | 8,76  | 64,52 | 3,22 | 4,69 | 0,1  |
| 15      | 18,94 | 3,73 | 2,41 | 12,09 | 53,06 | 4,06 | 5,59 | 0,12 |

Таблица 3

Физические и технологические свойства порошковых смесей  $\text{Cu}-x(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$

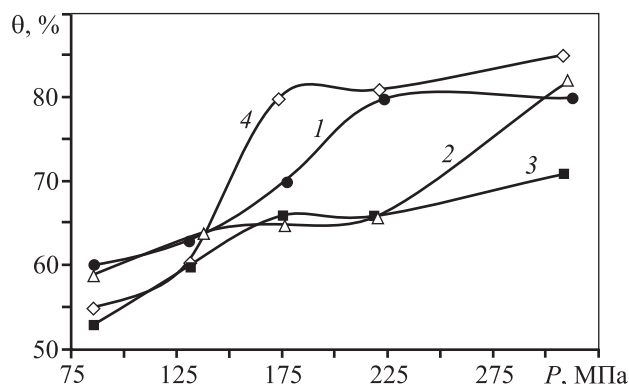
| $x, \%$ | Средний размер частиц, мкм | Плотность, $\text{г/см}^3$ | Насыпная масса, $\text{г/см}^3$ | Текучесть, г/с |
|---------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------|
| 2,5     | 45–80                      | 8,54                       | 2,06                            | 0              |
| 5       | 41–80                      | 8,19                       | 1,72                            | 0              |
| 10      | 30–60                      | 7,57                       | 1,51                            | 0              |
| 15      | 25–60                      | 7,04                       | 1,31                            | 0              |

В процессе смешивания происходит изменение формы порошковых частиц. Так, если частицы исходной порошковой меди имеют дендритную форму (см. рис. 1, а), а порошковой композиции ( $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ) — иррегулярные очертания (см. рис. 1, б), то после смешивания в планетарной мельнице в полученной смеси наблюдаются частицы осколочной формы и иррегулярных очертаний, а также незначительные скопления отдельных конгломератов (рис. 2).

Согласно произвольно взятым пробам на химический и гранулометрический составы (см. табл. 2 и 3), порошковые компоненты почти равномерно распределены по объему полученной порошковой смеси.

На рис. 3 представлены зависимости относительной плотности компактов ( $\theta$ ) из порошковых смесей состава  $\text{Cu}-(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  от давления прессования ( $P$ ).

Ввиду малых размеров прессовок в данном случае можно пренебречь потерями на внешнее трение и сверхдавление. Согласно рис. 3, наибольшей плотностью обладает брикет состава  $\text{Cu}-$



**Рис. 3.** Зависимость относительной плотности брикетов из порошковых смесей  $\text{Cu}-x(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  от давления прессования

Содержание модификатора  $x$ , %: 1 — 2,5, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15

$15\%(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$ , полученный при прессовании с удельным давлением 310 МПа, максимальная пористость наблюдается в брикете  $\text{Cu}-10\%(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  после прессования при  $P = 85$  МПа.

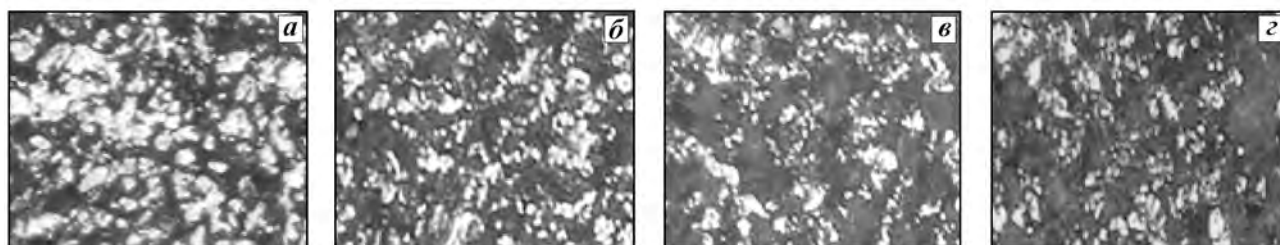
В интервале  $P = 85 \div 130$  МПа наиболее интенсивное уплотнение имеет порошковая смесь состава  $\text{Cu}-5\%(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$ , а при  $P = 130 \div 310$  МПа — композиция  $\text{Cu}-15\%(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  со средним размером частиц 25—60 мкм.

Как известно, прессуемость порошков определяется их свойствами (размером частиц, формой, степенью наклепа и др.). При механическом смешивании исходных порошков «всухую» в центробежной планетарной мельнице наблюдаются незначительный наклеп порошковых частиц и газонасыщение. Таким образом, значительный рост сопротивления деформации при прессовании исследуемых порошков обусловлен наклепом меди, при этом содержание примесей в контактных участках существенно затрудняет разупрочнение порошкового материала.

На рис. 4 представлены микроструктуры псевдолигатур, прессованных при давлении 310 МПа. Как видно, в структурах прессованных материалов наблюдаются поры, что является необходимым условием в технологии получения псевдолигатур, поскольку наличие пор облегчает растворение брикета при последующем вводе его в расплав.

## Закключение

Механическим смешиванием получены порошковые композиции на основе медного порошка-носителя, включающие от 2,5 до 15 мас.% модификатора ( $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ). Определены их свойства — так, насыпная масса порошковой смеси, содержащей 2,5 мас.% ( $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ), составила 2,06 г/см<sup>3</sup> при плотности 8,54 г/см<sup>3</sup>, а в случае 15 мас.% моди-



**Рис. 4.** Микроструктура прессованных псевдолигатур  $\text{Cu}-x(\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4)$  диаметром 25 мм и массой 5 г ( $\times 500$ , метод оптической микроскопии)

$x$ , %: а — 2,5, б — 5, в — 10, г — 15

фикатора — соответственно 1,31 г/см<sup>3</sup> (насыпная масса) и 7,04 г/см<sup>3</sup> (плотность).

Из полученных порошков холодным прессованием ( $P = 85\div 310$  МПа) приготовлены нанопорошковые псевдолигатуры массой 5 г пористостью 15—47 %.

Применение нанопорошковых псевдолигатур Cu—(SiC + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), полученных методами порошковой металлургии путем изменения состава и соотношения компонентов и выбора технологии производства, для модифицирования и армирования алюминиевых сплавов позволяет создавать материалы с требуемыми свойствами.

*Работа выполнена при государственной поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации мероприятий*

*Программы повышения конкурентоспособности СГАУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 гг.*

*Автор выражает благодарность научному руководителю проф. А.П. Амосову за помощь в подготовке статьи.*

## Литература

1. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002.
2. *Курганова Ю.А., Чернышова Т.А.* Разработка порошковых брикетов для изготовления литых композиционных материалов // *Физика и химия обраб. материалов.* 2007. No. 3. С. 57—61.
3. *Крушенко Г.Г., Фильков М.Н.* Способ получения модификатора для доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов: Пат. 2475334 (РФ). 2013.
4. *Nosova E.A., Kuzina A.A., Kuts A.V.* Development of the process of pseudo-ligatures manufacturing from aluminum and nickel powders for the modification of alloys // *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 698. P. 452—456. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.698.452.
5. *Алымов М.И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.
6. *Анциферов В.Н.* Порошковое материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2012.
7. *Surappa M.K.* Aluminium matrix composites: challenges and opportunities // *Sadhana.* 2003. Vol. 28. Pt. 1-2. P. 319—334.
8. *Mazaheri Y., Meratian M., Emadi R., Najarian A.R.* Comparison of microstructural and mechanical properties of Al—TiC, Al—B<sub>4</sub>C and Al—TiC—B<sub>4</sub>C composites prepared by casting techniques // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 560. P. 278—287.
9. *Петрунин А.В., Панфилов А.В., Панфилов А.А.* О влия-

нии модифицирования наноразмерными тугоплавкими частицами на структуру и свойства алюмоматричных композитов // *Литейн. пр-во.* 2009. No. 10. С. 17—20.

10. *Крушенко Г.Г.* Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // *Металлургия машиностроения.* 2011. No. 1. С. 20—24.
11. *Крушенко Г.Г.* Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках // *Нанотехника.* 2011. No. 3. С. 55—61.
12. *Крушенко Г.Г.* Модифицирование доэвтектического алюминиево-кремниевое сплава нанопорошком нитрида титана при литье сложнонагруженных деталей транспортного средства // *Технол. металлов.* 2008. No. 11. С. 5—7.
13. *Титова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А., Марков Ю.М., Хусаинова Т.Н., Попова А.В.* Получение нанопорошка карбида кремния и композиции на его основе по азидной технологии СВС // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2013. No. 3. С. 43—48.
14. *Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю.* О применении нанопорошковой продукции азидной технологии СВС для армирования и модифицирования алюминиевых сплавов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 1. С. 68—74. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74.
15. *Мальцев М.В.* Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.
16. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Дискретно армированные композиционные материалы системы Al—TiC (обзор) // *Загот. пр-ва в машиностроении.* 2008. No. 11. С. 44—53.
17. *Гопиенко В.Г., Смагоринский М.Е., Григорьев А.А., Беллавин А.Д.* Спеченные материалы из алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1993.
18. *Анциферов В.Н., Перельман В.Е.* Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Изд. дом «Грааль», 2001.

## References

1. *Napalkov V.I., Makhov S.V.* Legirovanie i modifitsirovanie alyuminiya i magniya [Alloying and modification of aluminum and magnesium]. Moscow: MISIS, 2002.
2. *Kurganova Yu.A., Chernyshova T.A.* Razrabotka poroshkovykh briketov dlya izgotovleniya litykh kompozitsionnykh materialov [Development of powder briquettes for manufacturing molded composite materials]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* 2007. No. 3. P. 57—61.

3. *Krushenko G.G., Fil'kov M.N.* Sposob polucheniya modifikatora dlya doevtekticheskikh alyuminievo-kremnievykh splavov [A method of obtaining a modifier for hypoeutectic aluminum-silicon alloys]: Pat. 2475334 (RF). 2013.
4. *Nosova E.A., Kuzina A.A., Kuts A.V.* Development of the process of pseudo-ligatures manufacturing from aluminum and nickel powders for the modification of alloys. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 698. P. 452–456. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.698.452.
5. *Alymov M.I.* Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskikh materialov [Powder metallurgy of nanocrystalline materials]. Moscow: Nauka, 2007.
6. *Antsiferov V.N.* Poroshkovoe materialovedenie [Powder material]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2012.
7. *Surappa M.K.* Aluminium matrix composites: challenges and opportunities. *Sadhana*. 2003. Vol. 28. Pt. 1-2. P. 319–334.
8. *Mazaheri Y., Meratian M., Emadi R., Najarian A.R.* Comparison of microstructural and mechanical properties of Al–TiC, Al–B<sub>4</sub>C and Al–TiC–B<sub>4</sub>C composites prepared by casting techniques. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 560. P. 278–287.
9. *Petrinin A.V., Panfilov A.V., Panfilov A.A.* O vliyani modifitsirovaniya nanorazmernymi tugoplavkimi chastitsami na strukturu i svoystva alyumomatrichnykh kompozitov [The effect of modification of nanoscale particles in the refractory structure and properties of aluminum-matrix composites]. *Liteinoe proizvodstvo*. 2009. No. 10. P. 17–20.
10. *Krushenko G.G.* Rol' chastits nanoporoshkov pri formirovanii struktury alyuminievykh splavov [The role of the nanopowder particles in the formation of the structure of aluminum alloys]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2011. No. 1. P. 20–24.
11. *Krushenko G.G.* Sredstva i tekhnologii uvelicheniya soderzhaniya nanoporoshkov v alyuminievykh modifitsiruyushchikh prutkakh [Tools and technology to increase the content of aluminum nanopowders in modifying the rods]. *Nanotekhnika*. 2011. No. 3. P. 55–61.
12. *Krushenko G.G.* Modifitsirovanie doevtekticheskogo alyuminievo-kremnievogo splava nanoporoshkom nitrída titana pri lit'e slozhnonagruzhennykh detalei transportnogo sredstva [Modification of hypoeutectic aluminum-silicon alloy nanopowder titanium nitride during casting of heavily loaded parts of the vehicle]. *Tekhnologiya metallov*. 2008. No. 11. P. 5–7.
13. *Titova Yu.V., Amosov A.P., Ermoshkin A.A., Markov Yu.M., Khusainova T.N., Popova A.V.* Poluchenie nanoporoshka karbida kremniya i kompozitsii na ego osnove po azidnoi tekhnologii SVS [Obtaining nanopowder of silicon carbide and compositions on its basis by the azide SHS]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2013. No. 3. P. 43–48.
14. *Amosov A.P., Titova Yu.V., Maidan D.A., Ermoshkin A.A., Timoshkin I.Yu.* O primenении nanoporoshkovoi produktsii azidnoi tekhnologii SVS dlya armirovaniya i modifitsirovaniya alyuminievykh splavov [On the application of nanopowder production azide SHS for the reinforcement and modification of aluminum alloys]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2015. No. 1. P. 68–74. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74.
15. *Mal'tsev M.V.* Metallografiya promyshlennykh tsvetnykh metallov i splavov [Metallography of industrial non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1970.
16. *Mikheev R.S., Chernyshova T.A.* Diskretno armirovannye kompozitsionnye materialy sistemy Al–TiC (obzor) [Discretely reinforced composite materials of Al–TiC (review)]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*. 2008. No. 11. P. 44–53.
17. *Gopienko V.G., Smagorinskii M.E., Grigor'ev A.A., Bella-vin A.D.* Spechennye materialy iz alyuminievykh poroshkov [Sintered materials of aluminum powders]. Moscow: Metallurgiya, 1993.
18. *Antsiferov V.N., Perelman V.E.* Mekhanika protsessov pressovaniya poroshkovykh i kompozitsionnykh materialov [The mechanics of the processes of powder compaction and composite materials]. Moscow: Graal, 2001.



ISSN 1997-308X (Print)  
ISSN 2412-8767 (Online)

# Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

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

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



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru  
<http://www.powder.misis.ru/jour>

Администрация изд-ва «Калвис»  
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

**Подписка:** Агентство «Урал-пресс»  
Агентство «Роспечать» — индекс 80752  
Объединенный каталог  
«Пресса России» — индекс 44337



**Mining&Metals**

**Трек Металлургия и горная промышленность**

GenerationS — это федеральный акселератор технологических стартапов, проводимый РВК с 2013 года, в ходе которого лучшие проекты, отобранные по результатам многоступенчатой экспертизы, получают интенсивное развитие и широкие возможности по привлечению инвестиций.

**Мы ждем в треке проекты и разработчиков в сферах:**

## Благородные металлы

- Новые подходы в аффинаже драгоценных металлов
- Производство технических изделий из драгоценных металлов: сверхточная металлообработка, аддитивные технологии и др.
- Производство порошков драгоценных металлов
- Современные технологии нанесения покрытий из драгоценных металлов
- Технологии очистки газов и сточных вод металлургических производств
- Процессы катализа
- Новые материалы и технологии, замещающие промышленное использование драгоценных металлов

## Горное дело и Алмазодобыча

- Геологоразведка, алмазодобыча и обогащение алмазоносных руд
- Энергосбережение и энергоэффективность в горнодобывающей промышленности
- Транспорт, оборудование, механизмы и приборы для горнодобывающей промышленности

[accelerator@urfu.ru](mailto:accelerator@urfu.ru), +7 343 375 94 32

## Результаты для проектов:

- Призовой фонд трека Mining&Metals **1 миллион рублей**
- Международная стажировка для трех лучших команд трека
- Призовой фонд GenerationS **15 миллионов рублей**
- Внедрение разработки и технологии в производственную цепочку Индустриального партнера трека
- Проведение совместных НИОКР и финансирование разработок от лидеров отрасли — ОАО «Красцветмет» и АК «АЛРОСА» (ПАО)

**Поддай заявку до 15 октября!**

[www.generation-startup.ru](http://www.generation-startup.ru)



Индустриальный партнер



Партнер трека



Партнер по развитию



Глобальный партнер



Партнер номинации



Оператор трека