

сорбционные и десорбционные характеристики, но благодаря более высокой емкости амфолита ТР 207 содержание никеля в товарных фракциях элюата при использовании ТР 207 в промышленных условиях возрастет в 1,5–1,7 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные свойства ряда аминокарбоксильных катионитов применительно к процессу сорбции никеля из гидратных пульп. Показано, что процесс сорбции наиболее целесообразно проводить при $pH = 4,0 \pm 4,5$, что обеспечивает чрезвычайно высокую селективность по отношению к примесям алюминия и железа (III). При этом селективность по отношению к магнию имеет достаточно низкий уровень значений, что, по-видимому, требует обязательного выполнения в технологических условиях операции донасыщения сорбента частью товарного десорбата с целью повышения чистоты последнего.

Десорбция никеля эффективно проводится раствором с содержанием серной кислоты 200 г/л с по-

лучением богатого товарного десорбата в количестве 1,5–1,8 объема на объем сорбента.

Таким образом, результаты опытов свидетельствуют о высокой эффективности использования ионитов ТР 207 и S 930 для извлечения никеля из гидратных пульп переработки окисленных руд. При этом амфолит ТР 207 обладает большей (в 1,6 раз) емкостью по никелю, и его применение в промышленности является наиболее предпочтительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: В 3-х т. М.: Наука и технологии, 2003. Т. 2.
2. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1975.
3. Naden D., Evans J.P. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1974. Vol. 24, № 1. P. 687.
4. Seggiani M., Vitolo S., D'Antone S. // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81, № 1. P. 9.
5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971.

УДК 536.12

КИНЕТИКА ПРОНИКНОВЕНИЯ РАСПЛАВА ВИСМУТА ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕДИ

© 2013 г. А.А. Новиков, А.Л. Петелин, Д.И. Орелкина, Н.М. Дуров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Методом непосредственного визуального наблюдения *in situ* при помощи оптического микроскопа LEICA-L2 исследована кинетика развития каналов сквозного проникновения расплава висмута по границам зерен (ГЗ) и тройным стыкам зерен в тонких (от 120 до 500 мкм) поликристаллических образцах меди. Для опытов в качестве исходных металлических материалов были использованы медь чистотой 99,995 мас.% и висмут (99,999 мас.%). Медные образцы имели средний размер зерна 30–50 мкм. При их изучении после выдержки в контакте с расплавом висмута при температурах от 490 до 600 °С получены микроскопические фотоизображения, свидетельствующие о проникновении Вi сквозь Си-пластины, а также изображение сетки жидкометаллических каналов на поперечных сечениях образцов. Получены температурная зависимость скорости проникновения расплава сквозь пластины поликристаллической меди и эффективная энергия активации процесса проникновения Вi по ГЗ.

Ключевые слова: сквозное проникновение, медь, висмут, кинетика смачивания, границы зерен, тройной стык, сетка каналов расплава.

Новиков А.А. – студент НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: novikov@misis.ru.

Петелин А.Л. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС». E-mail: sasha@misis.ru.

Орелкина Д.И. – студентка НИТУ «МИСиС». E-mail: la_1208@ya.ru.

Дуров Н.М. – аспирант кафедры экстракции и рециклинга черных металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: nickmih@bk.ru.

The method of direct visual study *in situ* by means of light microscope LEICA-L2 was used for examination of the channel development kinetics for bismuth melt through penetration along grain boundaries and triple joint group of grains in thin (from 120 to 500 μm) polycrystalline copper samples. Copper (99,995 wt.%) and bismuth (99,999 wt.%) were used as initial metal materials for the studies. Copper samples had average grain size of 30–50 μm . In their studying after holding in contact with bismuth melt at temperatures of 490–600 °C, the photographic images showing the Bi penetration through Cu-plates as well as the image of liquid metal channel network on cross-sections of samples have been obtained. Temperature dependence of melt penetration rate through polycrystalline copper plates and the effective activation energy of Bi penetration process along grain boundaries are obtained.

Key words: through penetration, copper, bismuth, wetting kinetics, grain boundaries, triple joint group of grains, channel network.

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме взаимодействия твердой и жидкой металлических фаз посвящено несколько десятков теоретических и экспериментальных работ [1, 2]. Однако было бы преждевременным считать, что имеется четкая картина процессов, происходящих при таком взаимодействии. Особенно много вопросов возникает при анализе результатов исследований зернограничного проникновения расплавов легкоплавких металлов в твердых металлических поликристаллах. Хорошо известно, что в местах выходов границ зерна (ГЗ) на поверхность раздела жидкой и твердой фаз происходит образование канавок жидкометаллического травления. Этот эффект может приводить к охрупчиванию твердого металла, что наблюдалось, в частности, на системе медь–висмут [3]. Жидкометаллические канавки в силу разных температурных зависимостей поверхностных натяжений ГЗ и границы раздела твердой фазы и жидкости при определенной температуре, называемой температурой смачивания ($T_{\text{см}}$), превращаются в глубокие каналы, заполненные жидкой фазой. В поликристаллических образцах переход к смачиванию ГЗ расплавом, который происходит вблизи $T_{\text{см}}$, является комплексным процессом. Кроме ГЗ смачиваются также и тройные стыки (ТС) зерен, распространение жидкой фазы вдоль которых осуществляется с большей, чем по ГЗ, скоростью [4]. Тройные сетки в поликристалле играют роль дополнительных источников расплава для заполнения ГЗ. Совместное смачивание ГЗ и ТС в поликристаллах приводит к образованию и росту сплошной сетки жидкометаллических каналов. Появление сетки каналов жидкой фазы отмечается в работах при исследовании зернограничного смачивания поликристаллов меди жидким висмутом [5]. Однако до настоящего времени не имеется полученных в экспериментах кинетических характеристик проникновения расплава висмута в поликристаллической структуре меди в температурном интервале вблизи $T_{\text{см}}$. Поэтому це-

лю настоящей работы являлось экспериментальное изучение процесса зернограничного проникновения расплава висмута в поликристаллической структуре меди в температурной области перехода к смачиванию ГЗ.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для опытов в качестве исходных металлических материалов были использованы медь чистотой 99,995 мас.% и висмут чистотой 99,999 мас.%. Медные образцы представляли собой пластины, изготовленные на электроэрозионном станке АРТА 200-2, толщиной от 150 до 500 мкм. Средний размер зерна составлял 30–50 мкм, что достигалось подбором режимов предварительного деформирования и последующей термической обработки. Деформирование меди проводилось осадкой на 30–40 %, после чего образцы подвергались двустадийному рекристаллизационному отжигу, состоящему из выдержки в течение 15 мин при $T_1 = 900$ °C и затем выдержки длительностью 120 мин при $T_2 = 650$ °C. Изотермические выдержки образцов меди в контакте с жидким висмутом осуществлялись при нескольких температурах в температурном интервале 490–600 °C, время выдержек составляло от 2 до 60 мин. Эксперименты проводились в нагревательной микроречи, помещенной в термоячейку TS1500. Данное устройство приспособлено для наблюдений высокотемпературных процессов *in situ*, т.е. непосредственно во время обработки. Для анализа процесса проникновения расплава по ГЗ этот метод применялся впервые.

Все обработки проводились в инертной атмосфере — атмосфере аргона высокой чистоты. Медные пластины располагались горизонтально в корундовом тигле над порошком висмута, предварительно насыщенного медью при температуре предстоящей выдержки. Тигель помещался в тер-

моячейку и нагревался до заданной температуры, скорость нагрева при этом варьировалась от 35 до 60 °С/мин. Порошок висмута расплавлялся и смачивал нижнюю поверхность медной пластины. В течение изотермической выдержки на поверхности раздела жидкой (расплав висмута) и твердой (поликристаллическая медь) фаз зарождались зернограничные канавки расплава, которые со временем удлинялись, продвигаясь внутрь медной пластины. Они формировали в медном образце сетку зернограничных каналов расплава висмута. Через определенное время от начала выдержки расплав висмута появлялся на верхней свободной поверхности медной пластины, т.е. происходило сквозное проникновение висмута сквозь образец поликристаллической меди.

Появление висмута на свободной поверхности меди наблюдали с помощью непрерывного микроскопического визуального анализа этой поверхности (использовался оптический микроскоп LEICA-L2). Образцы меди после опытов исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-800», в том числе при помощи микрорентгеноспектрального анализа, результаты которого свидетельствовали, что визуально наблюдаемые выделения (см. рис. 1) представляют собой висмут. Стрелками на рис. 1 отмечены точечные выделения висмута в местах его сквозного проникновения.

Точки на свободной поверхности меди, в которых наблюдалось появление висмута при его сквозном проникновении, соответствовали тройным стыкам зерен, что определялось последующим химическим травлением этой поверхности. Этот факт свидетельствует, что ТС — самый быстрый путь проникновения жидкой фазы в поликристалле при сквозном проникновении расплава, как это ранее отмечалось в работе [6].

При исследовании процессов сквозного проникновения висмута сквозь медные пластины при каждой температуре выдержки фиксировалось время появления на свободной поверхности меди серии точечных выделений висмута. Оно считалось временем сквозного проникновения (t) при данных условиях опыта.

Для изучения морфологии образующейся сетки каналов расплава внутри образцов поликристаллической меди после выдержек приготавливали поперечные шлифы, плоскости которых были перпендикулярны поверхностям контакта жидкой и твердой фаз. При исследовании шлифов установлено, что

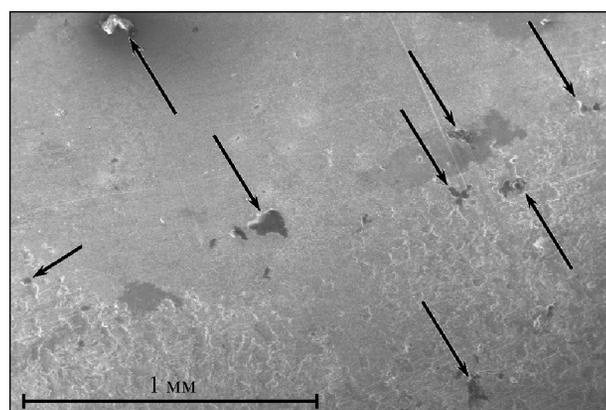


Рис. 1. Выделения висмута на поверхности медной пластинки

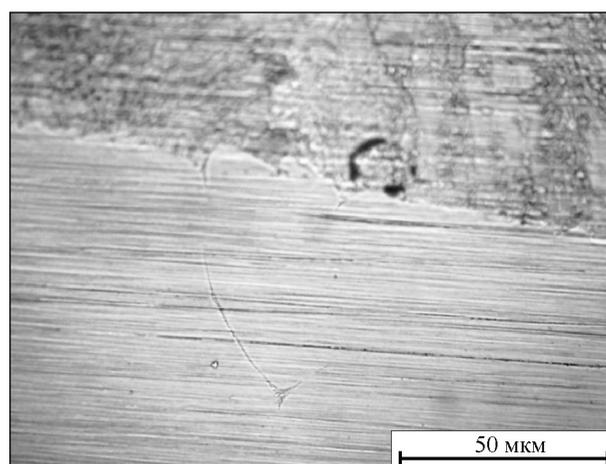


Рис. 2. Характер проникновения висмута в медь

образование каналов расплава внутри медных образцов происходит как по поверхностям границ зерен, так и вдоль линий тройных стыков. На фотографии, представленной на рис. 2, показана область вблизи границы раздела расплава висмута (верхняя часть снимка) и твердой пластины меди (нижняя часть снимка). Видны воронкообразные канавки расплава по ГЗ, от одной из них отходит тонкий зернограничный канал расплава, который упирается в ТС (треугольная розетка в нижней части снимка) и, разветвляясь, распространяется дальше в глубь медной пластины.

Сетка каналов является связной и однородной вблизи поверхностей контакта жидкой и твердой фаз. При заданной температуре опыта за время сквозного проникновения свободной поверхности медной пластины достигает только часть каналов из их общего количества. Это показывает визуальный микроскопический анализ поперечных шлифов медных пластин после проведения опыта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

По результатам измерений времени сквозного смачивания (t) и известным значениям толщины медных пластин (h) для всех температур выдержек определялась средняя эффективная скорость формирования сквозных каналов:

$$\bar{v} = h/t, \quad (1)$$

которую можно считать средней скоростью распространения сетки жидкометаллических каналов висмута в поликристалле меди. С увеличением температуры отжига величина \bar{v} растет от минимального значения 14 мкм/мин при 550 °С до наибольшего 30 мкм/мин при 590 °С. Значения \bar{v} для всех температур, при которых устанавливались времена сквозного проникновения, приведены ниже (каждое значение средней эффективной скорости определялось по пяти независимых измерениям):

t , °С.....	550±1	560±1	570±1	580±1	590±1
\bar{v} , мкм/мин.....	14±5	16±5	19±5	24±5	30±5

На основе полученных экспериментальных данных была построена температурная зависимость скорости распространения расплава висмута сквозь медную пластину, — на рис. 3 она представлена в координатах $\ln \bar{v} - T^{-1}$.

Тангенс угла наклона полученной линейной зависимости позволил определить эффективную энергию активации процесса сквозного проникновения: $E_a^* = 113 \pm 23$ кДж/моль. Сравнение этого значения с известными данными по зернограничной

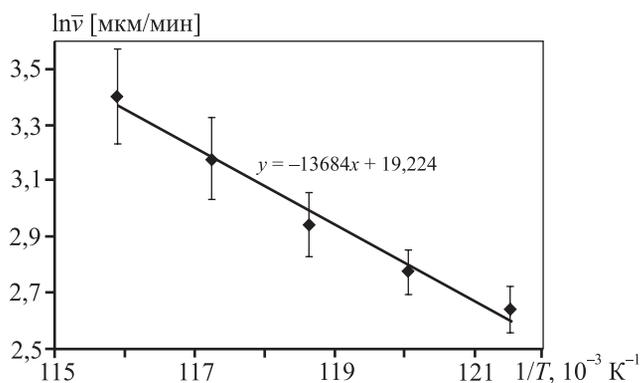


Рис. 3. Температурная зависимость скорости сквозного проникновения расплава

диффузии висмута в меди показало, что оно коррелирует с энергией активации зернограничной гетерогенной диффузии — 156,2 кДж/моль [7]. Можно предположить, что лимитирующим звеном процесса роста сетки каналов расплава является зернограничная диффузия. Полученное на основе опытных данных значение энергии активации меньше величины E_a зернограничной диффузии висмута в меди. Это может быть вызвано вкладом диффузии висмута по тройным стыкам.

ВЫВОДЫ

1. Установлено существование сквозного проникновения жидкого висмута сквозь поликристаллические пластины меди при температурах, близких к $T_{см}$ границ зерен расплавом.

2. Определена средняя эффективная скорость проникновения жидкого висмута по границам зерен меди. С увеличением температуры она растет от минимального значения 14 мкм/мин при 550 °С до наибольшего 30 мкм/мин при 590 °С.

3. На основании экспериментальных данных рассчитана энергия активации процесса проникновения висмута по ГЗ — она составила 113 ± 23 кДж/моль.

Выражаем благодарность за помощь и советы профессору кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» Б.С. Бокштейну.

ЛИТЕРАТУРА

1. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003.
2. Бокштейн Б.С., Долгополов Н.А., Петелин А.Л. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 6. С. 42.
3. Apikhtina I.V., Gulevskii S.A., Dolgoplov N.A. et al. // Defect and Diffus. Forum. 2005. Vol. 237—240. P. 855.
4. Gulevskii S.A., Emelina N.B., Petelin A.L. // Russ. J. Non-Ferr. Metals. 2006. Vol. 47, № 4. P. 38.
5. Бокштейн Б.С., Гулевский С.А., Емелина Н.Б. и др. // Материаловедение. 2007. № 8. С. 13.
6. Гулевский С.А., Клингер Л.М., Петелин А.Л. // Технол. металлов. 2007. № 8. С. 13.
7. Divinski S.V., Lohmann M., Herzig Chr. et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 104.