



# Содержание

Предисловие к первому изданию .....	7
Предисловие ко второму изданию .....	9
Предисловие к третьему изданию .....	10
Предисловие к четвертому изданию .....	11
<b>ГЛАВА 1. ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ</b> .....	13
1.1. Общее введение .....	13
1.1.1. Характеристики легких металлов и сплавов .....	13
1.1.2. Относительная распространенность .....	18
1.1.3. Тенденции в производстве и случаи применения .....	19
1.1.4. Переработка .....	24
1.2. Производство алюминия .....	27
1.2.1. Процесс Байера для извлечения глинозема .....	29
1.2.2. Производство алюминия посредством процесса Холла-Эру .....	30
1.2.3. Альтернативные методы производства алюминия .....	34
1.3. Производство магния .....	34
1.3.1. Электролитическое выделение магния .....	36
1.3.2. Термические процессы .....	37
1.4. Производство титана .....	38
Дополнительная литература .....	41
<b>ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ</b> .....	43
2.1. Деформационное упрочнение и отжиг .....	46
2.1.1. Характеристики деформационного упрочнения .....	48
2.1.2. Упрочнение субструктуры .....	50
2.1.3. Предельные кривые формования .....	51
2.1.4. Текстуры .....	53
2.1.5. Вторичные эффекты деформационного упрочнения .....	55
2.1.6. Поведение отжига .....	55
2.2. Принципы упрочнения при старении .....	58
2.2.1. Разложение перенасыщенных твердых растворов .....	58
2.2.2. Растворимость зон GP .....	61
2.2.3. Зоны, свободные от выделения у границ зерен .....	62
2.2.4. Эффекты микролегирования .....	64
2.2.5. Механизмы упрочнения .....	68
2.3. Процессы старения .....	77
2.3.1. Последовательности осаждения .....	77
2.3.2. Явления образования обогащенных примесными атомами зон (скоплений) .....	79
2.3.3. Промежуточные выделения .....	81
2.3.4. Вторичное осаждение .....	82
2.4. Коррозия .....	85
2.4.1. Поверхностная оксидная пленка .....	85
2.4.2. Соприкосновение с разнородными металлами .....	87
2.4.3. Влияние легирующих элементов и примесей .....	89
2.4.4. Щелевая (контактная) коррозия .....	91
2.4.5. Кавитационная коррозия .....	92
2.4.6. Коррозия по ватерлинии .....	93
2.4.7. Металлургическая и термическая обработка .....	93
2.5. Механическое поведение .....	94
2.5.1. Механические свойства при растяжении .....	96
2.5.2. Ударная вязкость .....	98

2.5.3. Усталость .....	101
2.5.4. Растрескивание в результате коррозии под напряжением .....	107
2.5.5. Коррозионная усталость .....	111
2.5.6. Ползучесть .....	111
Дополнительная литература .....	113
<b>ГЛАВА 3. ДЕФОРМИРУЕМЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ .....</b>	<b>115</b>
3.1. Производство деформируемых сплавов .....	115
3.1.1. Плавка и литье .....	115
3.1.2. Непрерывное литье с подвижным кристаллизатором .....	119
3.1.3. Уменьшение размера зерна посредством модификации .....	121
3.1.4. Гомогенизация слитков, полученных посредством процесса литья с прямым охлаждением .....	123
3.1.5. Изготовление слитков по технологии с прямым охлаждением .....	125
3.1.6. Термическая обработка .....	128
3.2. Обозначение сплавов и состояний .....	135
3.2.1. Номенклатура сплавов .....	135
3.2.2. Состояние или номенклатура при термической обработке .....	137
3.3. Сплавы, не подвергаемые термической обработке .....	147
3.3.1. Сверхчистый алюминий и алюминий промышленной чистоты (серия 1xxx) .....	148
3.3.2. Сплавы Al-Mn и Al-Mn-Mg (серия 3xxx) .....	148
3.3.3. Сплавы Al-Mg (серия 5xxx) .....	149
3.3.4. Прочие сплавы (серия 8xxx) .....	151
3.4. Подвергаемые термической обработке сплавы .....	151
3.4.1. Сплавы Al-Cu (серия 2xxx) .....	151
3.4.2. Сплавы Al-Cu-Mg (серия 2xxx) .....	154
3.4.3. Сплавы Al-Mg-Si (серия 6xxx) .....	158
3.4.4. Сплавы Al-Zn-Mg (серия 7xxx) .....	162
3.4.5. Сплавы Al-Zn-Mg-Cu (серия 7xxx) .....	167
3.4.6. Литийсодержащие сплавы .....	174
3.5. Соединение .....	182
3.5.1. Сварка .....	183
3.5.2. Пайка твердым припоем .....	190
3.5.3. Пайка мягким припоем .....	191
3.5.4. Диффузионное соединение .....	192
3.6. Специальные изделия .....	192
3.6.1. Авиационные сплавы .....	192
3.6.2. Автомобильный лист и конструкционные сплавы .....	198
3.6.3. Судостроение .....	206
3.6.4. Строительство .....	207
3.6.5. Упаковка .....	208
3.6.6. Изделия, полученные методами порошковой металлургии .....	212
3.6.7. Подшипники из алюминиевого сплава .....	218
3.6.8. Сверхпластичные сплавы .....	220
3.6.9. Сплавы для электрических проводников .....	223
3.6.10. Электрические аккумуляторные батареи .....	226
Дополнительная литература .....	228
<b>ГЛАВА 4. ЛИТЕЙНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ .....</b>	<b>230</b>
4.1. Обозначение, состояния и характеристики литейных алюминиевых сплавов .....	232
4.1.1. Система Ассоциации алюминия Соединенных Штатов .....	232
4.1.2. Британская система .....	233
4.1.3. Общие характеристики .....	233

4.2. Сплавы на основе системы алюминий-кремний .....	242
4.2.1. Модификация .....	242
4.2.2. Двойные сплавы Al-Si .....	246
4.2.3. Сплавы системы Al-Si-Mg .....	247
4.2.4. Сплавы системы Al-Si-Cu .....	250
4.3. Сплавы на основе системы алюминий-медь .....	252
4.4. Алюминиево-магниевые сплавы .....	253
4.5. Сплавы алюминий-цинк-магний .....	254
4.6. Новые литейные процессы .....	255
4.6.1. Полутвердая обработка .....	255
4.6.2. Литье под давлением .....	257
4.6.3. Процесс Косворт .....	259
4.6.4. Оптимизированный процесс литья под низким давлением .....	261
4.7. Соединение .....	262
Дополнительная литература .....	262
<b>ГЛАВА 5. МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ .....</b>	<b>264</b>
5.1. Введение в поведение при легировании .....	264
5.2. Плавка и литье .....	277
5.2.1. Плавка .....	277
5.2.2. Измельчение зерна .....	280
5.2.3. Литье и обработка .....	281
5.3. Обозначения сплавов и состояний .....	286
5.4. Безциркониевые литейные сплавы .....	287
5.4.1. Сплавы на основе магниевое-алюминиевой системы .....	287
5.4.2. Магниевое-цинковые сплавы .....	297
5.4.3. Магниевое-цинково-медные сплавы .....	298
5.4.4. Магниевое-редкоземельно-цинковые сплавы .....	300
5.5. Литейные сплавы, содержащие цирконий .....	301
5.5.1. Магниевое-цинково-циркониевые сплавы .....	303
5.5.2. Магниевое-редкоземельно-цинко-циркониевые сплавы .....	303
5.5.3. Сплавы на основе системы магния-тория .....	306
5.5.4. Сплавы на основе системы магний-серебро .....	307
5.5.5. Магниевые сплавы, содержащие иттрий .....	308
5.6. Деформируемые магниевые сплавы .....	311
5.6.1. Введение .....	311
5.6.2. Сплавы для производства листа и толстого листа .....	313
5.6.3. Сплавы для прессования .....	315
5.6.4. Ковочные сплавы .....	317
5.7. Электрохимические аспекты .....	317
5.7.1. Коррозия и защита .....	317
5.7.2. Катодная защита .....	321
5.8. Изготовление деталей .....	321
5.8.1. Механическая обработка .....	321
5.8.2. Соединение .....	322
5.9. Направления применения магниевых сплавов .....	323
Дополнительная литература .....	327
<b>ГЛАВА 6. ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ .....</b>	<b>328</b>
6.1. Введение .....	328
6.1.1. Классификация титановых сплавов .....	329
6.1.2. Основные принципы термической обработки .....	330
6.2. $\alpha$ -сплавы .....	334
6.2.1. Общие замечания .....	334
6.2.2. Полные $\alpha$ -сплавы .....	335

6.2.3. Сплавы, близкие к $\alpha$ -сплавам .....	338
6.2.4. Сплав Ti-Cu с упрочнением при старении .....	345
6.3. $\alpha/\beta$ -сплавы .....	346
6.3.1. Подвергаемые отжигу сплавы .....	348
6.3.2. Закалка из поля $\beta$ -фазы .....	352
6.3.3. Отпуск мартенситов титана .....	356
6.3.4. Разложение метастабильной $\beta$ -фазы .....	357
6.3.5. Полностью термически обрабатываемые $\alpha/\beta$ -сплавы .....	360
6.4. $\beta$ -сплавы .....	361
6.5. Изготовление .....	365
6.5.1. Горячая деформация .....	365
6.5.2. Сверхпластичное формование .....	366
6.5.3. Холодная деформация .....	367
6.5.4. Воздействия на текстуру .....	368
6.5.5. Механическая обработка .....	370
6.5.6. Обработка поверхности .....	372
6.5.7. Соединение .....	373
6.5.8. Изделия порошковой металлургии .....	375
6.5.9. Сплавы с эффектом памяти формы .....	377
6.6. Отливки из титановых сплавов .....	378
6.7. Технические показатели .....	379
6.7.1. Прочностные свойства и свойства ползучести .....	379
6.7.2. Поведение сплавов с точки зрения усталости .....	380
6.7.3. Коррозия .....	382
6.7.4. Коррозионное растрескивание под напряжением .....	383
6.7.5. Коррозионная усталость .....	386
6.8. Области применения титановых сплавов .....	386
6.8.1. Аэрокосмическая индустрия .....	386
6.8.2. Общие области применения .....	391
6.8.3. Биоматериалы .....	395
Дополнительная литература .....	397
<b>ГЛАВА 7. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ .....</b>	<b>399</b>
7.1. Композиционные материалы (композиты) .....	399
7.1.1. Слоистые композиты .....	399
7.1.2. Сандвич-панели .....	403
7.1.3. Композитные материалы с металлической матрицей .....	404
7.2. Пенометаллы .....	414
7.3. Обработка быстрым затвердеванием .....	417
7.3.1. Алюминиевые сплавы .....	418
7.3.2. Магниевого сплавы .....	423
7.3.3. Титановые сплавы .....	424
7.4. Квазикристаллы .....	425
7.5. Аморфные сплавы .....	427
7.6. Механическое легирование .....	431
7.7. Физическое осаждение из паровой фазы .....	434
7.8. Нанофазные сплавы .....	435
7.9. Титановые алюминиды .....	439
7.9.1. $Ti_3Al(\alpha_2)$ .....	441
7.9.2. $TiAl(\gamma)$ .....	443
7.9.3. $TiAl_3$ .....	445
7.9.4. Методы обработки .....	445
7.9.5. Области применения алюминидов титана .....	446
Дополнительная литература .....	447
<b>ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» держит ответ перед всем миром .....</b>	<b>448</b>

## Предисловие к первому изданию

То, что легкие металлы – алюминий, магний и титан – традиционно ассоциировались с аэрокосмической отраслью, не всегда позволяло должным образом оценить их возрастающее значение как конструкционных материалов общего назначения. Алюминий, например, в настоящее время является вторым самым широко используемым металлом, и согласно прогнозам его производство в течение следующих двух десятилетий должно расти более быстрыми темпами, чем темпы роста всех других конструкционных металлов. Титан, обладающий уникальным сочетанием свойств, делающих его сплавы жизненно важными для газотурбинных двигателей, в настоящее время находит множество областей применения в конструкциях самолетов и химической промышленности.

Легкие сплавы никогда не были темой отдельной книги. Более того, хотя общая металлургия каждого класса легких сплавов и рассматривалась в отдельных изданиях, самые последние работы, опубликованные на английском языке, появились некоторое время тому назад – об алюминиевых сплавах в 1970 году, магниевых сплавах – в 1966 году, о титановых сплавах – в 1956 году. Многие новые события произошли за это время, и готовятся важные новые виды применения этих металлов, в особенности в транспорте. Таким образом, автор надеется, что появление этой первой монографии будет своевременным.

При подготовке данной книги я попытался осветить существенные особенности металлургии легких металлов. Добыча каждого металла вкратце рассматривается в первой главе, после чего более подробно излагаются литейные характеристики, поведение при легировании, термическая обработка, свойства, изготовление и основные области применения. Во второй главе я кратко рассказал о физической металлургии алюминиевых сплавов, хотя эти общие принципы также относятся и к другим металлам. Особое внимание уделяется соотношению микроструктуры и свойств, а также роли отдельных легирующих элементов, что и образует центральную тему. Выделяются специальные особенности легких сплавов, а также их место в общем машиностроении, хотя следует понимать, что охватить глубоко все темы не представлялось возможным.

Книга была написана главным образом для студентов, изучающих металлургию и машиностроение, хотя, как мне кажется, она также послужит полезным руководством как для производителей, так и для потребителей легких сплавов. По этой причине в конце каждой главы приводятся книги и статьи для дополнительного чтения, а в многочисленные рисунки и таблицы также включены ссылки на эти источники.

Работа над книгой началась, когда я находился в творческом отпуске, будучи сотрудником Объединенного факультета металлургии Института науки и технологии Манчестерского университета и собственно Манчестерского университета, так что я должен выразить признательность профессору К.М. Энтвистлу и профессору Е. Смиуту за щедро предоставленные мне возможности и условия для работы. Я также признателен за помощь, предоставленную Австралийским советом по развитию алюминия и многим коллегам, которые помогли мне советами и информацией. В этой связи я хотел бы в особенности упомянуть имя покойного д-ра Е. Эмли, в прошлом работавшего в British Aluminium Company Ltd.; д-ра С. Хаммонда из

университета Лидса; д-ра М. Якобса; TI Research Laboratories; д-ра Д. Драйвера, Rolls-Royce Ltd.; д-ра Дж. Кинга и г-на У. Унсворта, Magnesium Electron Ltd.; г-на Р. Дункана, IMI Titanium; д-ра Д. Стрэтфорда, Бирмингемский университет; д-ра С. Беннетта, Comalco Australia Ltd. и моего коллегу д-ра Б. Паркера, Университет Монаш. Также выражаю благодарность издателю, обществам и частным лицам, предоставившим рисунки и схемы, которые они разрешили воспроизвести в оригинальной или измененной форме.

Наконец, я должен выразить свою особую благодарность моему секретарю г-же П.О'Лири и г-же Дж. Колклау, Манчестерский университет, которые напечатали рукопись и многочисленные проекты, а также Джули Фрейзер и Роберту Александеру, Университет Монаш, которые аккуратно подготовили многие фотографии и схемы.

*И.Дж.П.  
Мельбурн  
1980 год*

## Предисловие ко второму изданию

В данном втором издании общий формат сохранен, хотя и добавлено несколько новых разделов. Изменения коснулись, главным образом, включения в книгу дополнительного материала, появившегося в результате разработки новых составов, методов обработки и случаев применения легких сплавов на протяжении последних восьми лет.

Большинство изменений коснулось алюминиевых сплавов, которые в силу своего широкого использования и простоты обращения часто используются для моделирования новых процессов. Перед лицом усиливающейся конкуренции со стороны волоконно-армированных алюминиевая отрасль разработала новую гамму легких сплавов, содержащих литий. Эти сплавы рассматриваются подробно, поскольку, как ожидается, они будут важными конструкционными материалами для следующего поколения пассажирских самолетов. Больше внимания уделяется технологии порошковой металлургии для изготовления деталей из алюминиевых и титановых сплавов. Рассмотрение этой темы включает обзор методов обработки с использованием быстрого затвердевания, которые позволяют получить новые серии сплавов, обладающие свойствами, не достигаемыми посредством обычной слитковой металлургии. Композиты с металлической матрицей на основе алюминия также находят коммерческое применение благодаря своим уникальным свойствам, при этом разрабатываются аналогичные магниевые сплавы. Среди новых методов обработки упоминается ряд технологий, начиная от литья под давлением и кончая сверхпластичным формованием.

При подготовке данного нового издания я вновь уделил особое внимание соотношению микроструктуры и свойств, а также специальным особенностям легких сплавов, обеспечивающим им широкое промышленное применение. Кроме внесения добавлений в текст книги, приблизительно на 40% было увеличено количество рисунков, а также расширены списки книг и статей для дополнительного чтения. Еще раз подчеркиваю, что книга нацелена главным образом на аудиторию студентов и аспирантов, хотя, как мне кажется, она послужит полезным руководством и для производителей, а также потребителей легких металлов.

Вновь выражаю признательность за помощь, оказанную коллегами и сотрудниками, предоставившими мне информацию. Высказываю также слова благодарности издателям, обществам и частным лицам, предоставившим фотографии и схемы, которые они разрешили воспроизвести в оригинальном или несколько измененном виде. Наконец, я хотел бы выразить свою признательность госпоже Дж. Каррукан, госпоже К. Марич и В. Палмер, которые напечатали рукопись, а также Джули Фрейзер, Алану Коленсо и Роберту Александру, Университет Мо-наш, которые аккуратно подготовили большинство фотографий и схем.

*И.Дж. Полмеар  
Мельбурн, 1988 год*



## Предисловие к третьему изданию

Центральной темой первых двух изданий было соотношение микроструктуры и свойств, где особое внимание уделялось роли различных легирующих элементов в легких сплавах. Эта общая тема сохранена и в третьем издании, хотя в формат и содержание внесены некоторые значительные изменения.

Как и раньше, большая часть этих изменений касается включения нового материала, который в данном случае был продиктован событиями, произошедшими в течение семи лет со времени опубликования второго издания. Наиболее заметным изменением формата стало группирование в одну новую главу информации о том, что было названо новыми материалами и методами обработки. В качестве примера можно назвать металлическую матрицу и другие композиты, конструкционные интерметаллидные соединения, нанофазные и аморфные сплавы. Интерес к этим и другим новым легким сплавам значительно возрос за последние десять лет в связи с непрерывными требованиями улучшить свойства конструкционных материалов. Поскольку легкие сплавы находятся «на передовой» многих этих разработок, мы воспользовались предоставленной возможностью для рассмотрения этой области, являющейся объектом такого большого объема исследований по материаловедению в последнее время.

Еще одной особенностью третьего издания является то, что в нем уделяется более пристальное внимание вариантам применения легких сплавов и их месту в машиностроении. В издание включено большее количество конкретных примеров, в частности, использования легких сплавов в авиации и автомобилестроении. Также более подробно обсуждаются экономические факторы, связанные с подбором материалов. Более того, поскольку легкие металлы часто проигрывают конкурентам в силу своих высоких затрат, связанных с их добычей из минерального сырья, этим процессам уделено больше внимания. Это привело к значительному увеличению объема первой главы. Более подробно описаны процессы соединения, и снова рассматривается эффективность работы легких сплавов, при этом особый акцент делается на механическом поведении и коррозионной устойчивости.

В результате этого объем книги увеличился. Еще на 20% увеличилось число рисунков. Обновлено списки книг и статей для дополнительного чтения. Хотя книга, как и раньше, предназначена прежде всего для студентов старших курсов и аспирантов, по моему мнению, она послужит полезным руководством для производителей и пользователей легких сплавов.

И снова я выражаю признательность за помощь, оказанную коллегами и сотрудниками, которые предоставили мне информацию и полезные соображения. Хотел бы высказать слова благодарности издателям, обществам и частным лицам, откликнувшимся на мою просьбу предоставить мне фотографии и диаграммы, которые были воспроизведены в книге в оригинальной или измененной форме. Наконец, хотелось бы выразить признательность моей жене Маргарет за постоянное воодушевление, Карол Марих и Рэм Германсен, которые печатали рукопись, а также Джули Фрейзер и Роберту Александеру, которые, как и раньше, аккуратно подготовили такое большое количество фотографий и схем.

*И.Дж. Полмеар  
Мельбурн, 1995 год*

## Предисловие к четвертому изданию

С момента выхода третьего издания «Легких сплавов» в 1995 году ускоренными темпами продолжались разработки новых сплавов и процессов. Усиливается конкуренция между различными материалами, как металлическими, так и неметаллическими, по мере того как производители стремятся и защитить свои традиционные рынки, и проникнуть на рынки конкурентов. Разработаны формулы новых составов алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, при этом все больше и больше внимания уделяется разработке новых и более экономичных методов обработки. В частности, благодаря простоте обращения с алюминиевыми сплавами они используются в качестве экспериментальных моделей для большинства изменений. В последнее время возможности применения в автомобилестроении вызвали возрождение интереса к литым и деформируемым магниевым сплавам.

Центральная тема предыдущих изданий касалась микроструктуры/соотношений свойств, при этом особое внимание уделялось роли различных легирующих элементов, присутствующих в легких сплавах. Эта общая тема была сохранена в четвертом издании, хотя формат и содержание его претерпели дальнейшие значительные изменения. Особое внимание вновь уделяется физической металлургии алюминиевых сплавов, и многие из этих общих принципов также касаются магниевых и титановых сплавов. Расширено описание изменений, происходящих в процессе обработки основного класса не подвергаемых термообработке алюминиевых сплавов. Хотя со времени открытия Альфредом Вильмом твердения при старении уже прошло сто лет, по-прежнему делаются новые наблюдения по мере того, как самые последние экспериментальные методы позволяют раскрыть подробности связанных с этим фактических атомных процессов. В качестве примера можно сказать, что в настоящее время имеется дополнительная информация о роли растворимых и вакансионных кластеров в течение ранних стадий старения, а также при других явлениях, в частности вторичном твердении. Определенного успеха удалось добиться в моделировании процессов дисперсионного твердения, которое было объявлено в качестве первой нанотехнологии, и в настоящее время существует возможность разработки микроструктур мелкого масштаба в гораздо более широкой гамме сплавов посредством использования новых методов обработки.

Среди некоторых новых тем настоящего четвертого издания можно назвать литье ленты и литье слябов, формование ползучестью, технологии соединения, в частности, ротационная сварка трением и лазерная сварка, пенометалл, квазикристаллы и производство нанофазных материалов. Более подробно рассматриваются экономические факторы, связанные с производством и подбором легких металлов и сплавов, а также включена информация об утилизации. Также расширены разделы, касающиеся случаев коммерческого применения легких сплавов и их общего места в машиностроении. Это, в частности, относится к транспорту по мере того, как алюминиевые сплавы сталкиваются с усилением конкуренции со стороны полимеров, армированных волокном в конструкциях самолетов, и где более высокие затраты на топливо придают как алюминиевым, так и магниевым сплавам большую привлекательность благодаря тому, что они снижают вес автомобилей.

В связи с этими и другими разработками текст книги обновлен и расширен приблизительно на 20%. Добавлены еще 50 рисунков и несколько новых таблиц. В большинстве рисунков и таблиц указываются ссылки на исходные источники информации, но они не включены в общий текст. Актуальные статьи и книги для дополнительного чтения пересмотрены и перечислены в конце каждой главы. Как и предполагалось первоначально, книга главным образом ориентирована на студентов и аспирантов, но нам представляется, что она также послужит полезным общим руководством для производителей и потребителей легких сплавов.

И вновь я признателен за содействие, предоставленное коллегами и сотрудниками, за информацию и советы. В этом отношении особо следует упомянуть Дж. Гриффитса, Е. Гросжана, Дж. Джорстада, Р. Ламли, Дж.-Ф. Ние, Р.Р. Сандерса, Х. Шерклиффа, Дж. Тейлора и Австралийский совет по алюминию. Хотелось бы также, не называя конкретных имен, сказать слова благодарности издателям, обществам и частным лицам, откликнувшимся на просьбу предоставить фотографии и схемы. Не могу не выразить признательность за условия и возможности, предоставленные Факультетом технологии материалов Университета Монаш, а также, как и в случае всех предыдущих изданий, Джули Фрейзер, которая мастерски воспроизвела многие рисунки в оригинальном или измененном виде. И наконец, хотел бы поблагодарить мою жену Маргарет за ее постоянную поддержку.

*И.Дж. Полмеар  
Мельбурн, 2005 год*

# ГЛАВА 1

## ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

### 1.1. Общее введение

Термин «легкие металлы» традиционно использовался для обозначения алюминия и магния, потому что они часто применяются для уменьшения веса деталей и конструкций. Если исходить из этого, этой категории также соответствуют титан и бериллий, хотя последний используется редко и подробно в данной книге рассматриваться не будет. Данные четыре металла имеют относительную плотность в пределах от 1,7 (магний) до 4,5 (титан), которую можно сравнить с плотностью 7,9, а также 8,9 более традиционных конструкционных металлов железа и меди, а также с относительной плотностью осмия 22,6, который представляет собой самый тяжелый из всех металлов. Десять других элементов, классифицируемых в качестве металлов, имеют меньший вес, чем титан, но за исключением бора в виде прочных волокон, содержащихся в соответствующей матрице, ни один из них не используется в качестве материала основы для конструкционных целей. Щелочные металлы – литий, калий, натрий, рубидий и цезий, а также щелочно-земельные металлы – кальций и стронций – характеризуются излишней реактивностью, в то время как иттрий и скандий встречаются сравнительно редко.

#### 1.1.1. Характеристики легких металлов и сплавов

Наличие свойства легкости позволяет оптимизировать свойства материала многих изделий, поскольку уменьшением плотности достигается максимальное снижение веса (рис. 1.1). Именно в этом заключается очевидная причина, по которой легкие металлы всегда ассоциировались с транспортом, в особенности с

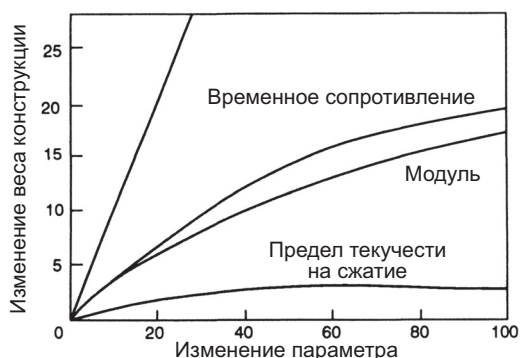
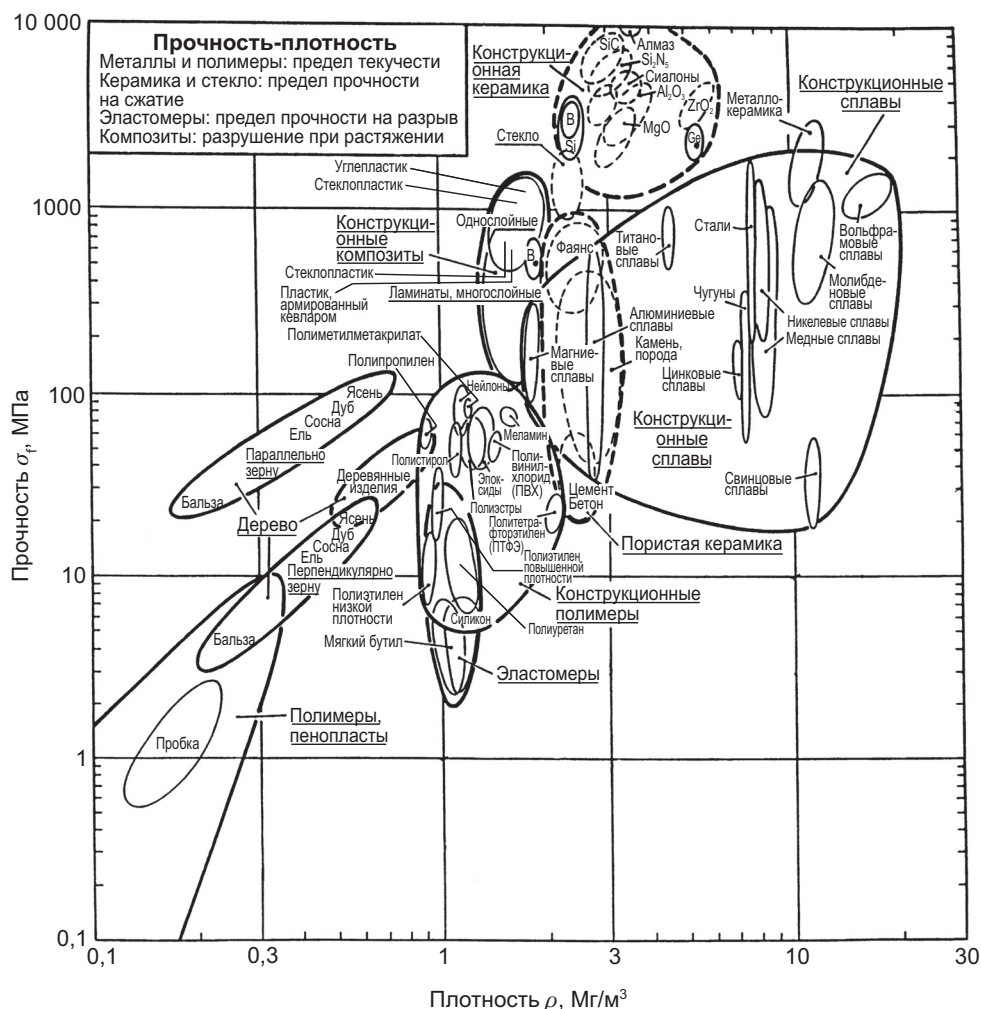
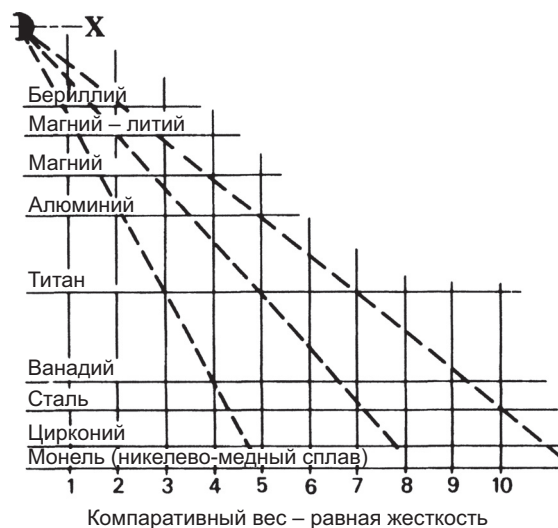


Рис. 1.1. Влияние оптимизации свойств на вес конструкции (с разрешения «Lockheed Corporation»)

аэрокосмической отрасли, которая в течение последних 50 лет послужила значительным стимулом для развития легких сплавов. Преобладающим соображением также являлось соотношение прочности и веса, а на диаграмме Эшби на рис. 1.2 представлено центральное положение легких сплавов на основе алюминия, магния и титана в отношении как других конструкционных сплавов, так и всех материалов. Преимущества малой плотности приобретают еще большее значение при разработке конструкции, когда речь идет о таких параметрах, как жесткость и сопротивление короблению. Например, жесткость простой балки



**Рис. 1.2.** Соотношение между прочностью и плотностью у легких сплавов и других конструкционных материалов. Обратите внимание на то, что предел текучести используется в качестве меры прочности для металлов и полимеров, предел прочности на сжатие — для керамики, предел прочности на разрыв — для эластомеров и временное сопротивление — для композитов (с разрешения М.Ф. Эшби)



**Рис. 1.3.** Номограмма, позволяющая сравнить компаративные веса различных металлов или сплавов при равных уровнях жесткости. Эти значения можно получить по пересечениям линий, проведенных от точки X, с линиями, представляющими различные металлы или сплавы (с разрешения «Brooks and Perkins Inc.»)

прямоугольного сечения прямо пропорциональна произведению модуля упругости и куба толщины. Значение этого соотношения иллюстрируется номограммой, показанной на рис. 1.3, которая позволяет оценить вес аналогичных балок различных металлов и сплавов при равных значениях жесткости. Чугунная (или стальная) балка весом 10 кг будет иметь ту же жесткость, что и балки равной ширины и длины весом 7 кг из титана, 4,9 кг из алюминия, 3,8 кг из магния и только 2,2 кг из бериллия. Сплав Mg-Li включен сюда потому, что это самый легкий (относительная плотность 1,35) коммерчески доступный конструкционный сплав. Сравнительная жесткость одинаковых весов аналогичной балки увеличивается в соотношении 1 : 2,9 : 8,2 : 18,9 для стали, титана, алюминия и магния соответственно.

Интерес к вопросам экономии веса не должен преуменьшать значение того обстоятельства, что легкие металлы обладают и другими свойствами большого технологического значения, например, высокой коррозионной стойкостью и высокой электро- и теплопроводностью для алюминия, механической обрабатываемостью для магния и исключительной коррозионной стойкостью для титана. Сравнение некоторых физических свойств дается в табл. 1.1.

Бериллий был открыт Вокленом во Франции в 1798 году в виде окисла в минеральном берилле (силикате бериллия – алюминия) и в изумруде. Независимо от Воклена он впервые был выделен в 1828 году Велером и Бюсси, которые восстановили хлорид калием. Берилл традиционно всегда был побочным продуктом добычи изумруда и до недавнего времени основным источником металлического бериллия. В настоящее время большее количество бериллия добывает-

ся из более тесно связанного с ним минерального берtrandита (гидроокиси силиката бериллия).

Бериллий обладает некоторыми выдающимися свойствами (табл. 1.1). Его жесткость, измеряемая посредством удельного модуля упругости, почти на порядок больше удельного модуля упругости других легких металлов или широко используемых металлов — железа, меди и никеля. Это способствовало его применению в гироскопах и инерционных системах наведения. Он обладает относительно высокой точкой плавления, и его сечение захвата (т.е. проникаемость) нейтронов ниже, чем у любого другого металла. Эти свойства привлекли пристальное внимание аэрокосмической и атомной промышленности. Например, изучение конструкции, предусматривающей применение бериллия в качестве основного конструкционного материала для сверхзвукового транспортного самолета, указывает на возможность экономии веса до 50% деталей, в которых он мог бы использоваться. Однако его конструкционное применение в основном ограничивается деталями для космических кораблей, а также для спутниковых антенн. В ядерной энергетике он обладает потенциалом для использования в качестве оболочки тепловыделяющего элемента в энергетических реакторах. Еще одним уникальным свойством бериллия является его высокая удельная теплоемкость, которая приблизительно в два раза больше удельной теплоемкости алюминия и магния и в четыре раза больше удельной теплоемкости титана. Эта присущая ему способность поглощения тепла в сочетании с низкой плотностью способствовала тому, что бериллий был использован в качестве основы теплового экрана при возвращении в атмосферу отсека «Меркурий», примененного в первом пилотируемом космическом корабле, разработанном в Соединенных Штатах. В более общем случае применения он служил в качестве теплоотвода и вставлялся в центральную часть составных дисковых тормозов, используемых в шасси большого военно-транспортного самолета. Бериллий демонстрирует также удивительную оптическую отражательную способность, в особенности в инфракрасном диапазоне, что способствовало его боевому применению в системах обнаружения целей, а также в космических телескопах.

Несмотря на большой объем исследований в нескольких странах, бериллий не нашел более широкого применения из-за его дорогостоящей добычи и производства, а также присущей ему низкой пластичности при температуре окружающей среды и из-за того обстоятельства, что порошкообразный окисел может быть крайне токсичным для людей. Проблема низкой пластичности возникает в связи с размерами гексагональной плотно упакованной кристаллической структуры бериллия. Соотношение  $c/a$  единичной ячейки равняется 1,567, что является самой низкой и наиболее отличающейся от идеальной величины 1,633 из всех металлов. Одним из последствий этого является высокая степень анизотропии между механическими свойствами в кристаллографических направлениях  $a$  и  $c$ . При комнатной температуре сдвиг является ограниченным и возможным только на базисной плоскости, которая также, между прочим, является плоскостью, вдоль которой происходит отрыв. Кроме того, почти ничего не удалось сделать для улучшения свойств легированием, потому что малый



**Таблица 1.1.** Некоторые физические свойства чистых металлов (Lide, D.R. (Ed), *Handbook of Chemistry & Physics*, 72nd edn, CRC Press, Boca Raton, USA, 1991–92; *Metals Handbook*, Volume 2, 10th edn, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1990)

Свойство	Единица измерения	Al	Mg	Ti	Be	Fe	Cu
Атомный номер	–	13	12	22	4	26	29
Относительный атомный вес (C = 12,000)	–	26,982	24,305	47,90	9,012	55,847	63,546
Кристаллическая структура	–	гранецентрированная кубическая структура	гексагональная плотноупакованная структура	гексагональная плотноупакованная структура	гексагональная плотноупакованная структура	объемно-центрированная кубическая структура	гранецентрированная кубическая структура
a	нм	0,4041	0,3203	0,2950	0,2286	0,2866	0,3615
c	нм	–	0,5199	0,4653	0,3583	–	–
Точка плавления	°C	660	650	1678	1289	1535	1083
Точка кипения	°C	2520	1090	3289	2472	2862	2563
Относительная плотность (d)	–	2,70	1,74	4,51	1,85	7,87	8,96
Модуль упругости (E)	ГПа	70	45	120	295	211	130
Удельный модуль (E/d)	–	26	26	26	160	27	14
Средняя удельная теплоемкость 0–100°C	Дж кг <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	917	1038	528	2052	456	386
Теплопроводность 20–100°C	Ватт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	238	156	26	194	78	397
Коэффициент теплового расширения 0–100°C	10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	26,0	8,9	12,0	12,1	17,0	
Электросопротивление при 20°C	μ ом см <sup>-1</sup>	2,67	4,2	54	3,3	10,1	1,69

*Примечание.* Коэффициенты перевода единиц системы СИ и Бриганской системы мер и весов приводятся в Приложении.



размер атома бериллия резко ограничивает его растворимость для других элементов. Единственным исключением является эвтектический состав Be-38Al, у которого удалось добиться некоторой полезной пластичности. Этот сплав был разработан авиационной компанией «Lockheed» и получил название Lockalloy. Поскольку бериллий и алюминий характеризуются малой взаимной растворимостью друг в друге в твердой фазе, их сплав в сущности представляет собой композитный материал с микроструктурой, состоящей из жестких частиц бериллия в более мягкой алюминиевой матрице. Легкие по весу полученные выдавливанием штамповки (удельный вес 2,09) и лист нашли ограниченное применение в аэрокосмонавтике.

Бериллий в настоящее время получают главным образом методами порошковой металлургии. Добытый из минералов берилла или бертрандита металл подвергается вакуумной плавке и затем либо отливается в небольшие слитки, подвергается механической обработке и превращается в стружку и измельчается ударным действием, либо атомизируется непосредственно в инертном газе для получения порошков. Порошки обычно уплотняются посредством горячего изостатического прессования, а получающиеся в результате брикеты обладают свойствами, являющимися более изотропными, чем свойства, получаемые с помощью литых слитков. Прочностные свойства зависят от уровня сохранившегося BeO (обычно 1–2%) и примесей (железо, алюминий и кремний), значения пластичности обычно составляют 3–5%. Брикеты затем можно обрабатывать ковкой, прокатывать в лист или подвергать прессованию для получения прутка или трубы. Сплав Lockalloy (сейчас также известный под названием AlBeMet™ 162) в настоящее время также производится посредством атомизации в инертном газе расплавленных предварительно легированных смесей, а получаемые в результате этого порошки уплотняются и обрабатываются в горячем состоянии так, как описано выше.

### ***1.1.2. Относительная распространенность***

Расчетное содержание основных химических элементов в земной коре приведено в табл. 1.2, из которой видно, что легкие металлы – алюминий, магний и титан – занимают первое, третье и четвертое место в порядке встречаемости конструкционных металлов. Можно также видеть, что традиционные металлы – медь, свинец и цинк – присутствуют в количествах меньших 0,10% каждый. Имеются также расчеты встречаемости металлов в океане, который является основным коммерческим источником магния. Морская вода содержит 0,13% этого металла, так что в каждом куб. км присутствует 1,3 тонны магния, что приблизительно эквивалентно трехкратному годовому мировому потреблению магния в 2004 году. В целом, запасы легких металлов адекватны для удовлетворения предполагаемых потребностей на несколько столетий вперед. Степень их использования, по всей видимости, будет главным образом определяться их будущей стоимостью по сравнению с конкурентными материалами, в частности, такими как сталь и пластмасса, а также наличием электрической энергии, необходимой для их добычи из минералов.

**Таблица 1.2.** Содержание основных химических элементов в земной коре (Stanner, R.J.L., *American Scientist*, **64**, 258, 1976)

Элемент	% по весу
Кислород	45,2
Кремний	27,2
Алюминий	8,0
Железо	5,8
Кальций	5,06
Магний	2,77
Натрий	2,32
Калий	1,68
Титан	0,86
Водород	0,14
Марганец	0,10
Фосфор	0,10
Итого	99,23

### 1.1.3. Тенденции в производстве и случаи применения

Тенденции в производстве различных металлов и пластмасс представлены на рис. 1.4, который показывает, что легкие металлы в значительной степени представляют собой материалы двадцатого века. В период с 1900 по 1950 год годовое производство алюминия в мире увеличилось в 250 раз с приблизительно 6000 тонн до 1,5 миллиона тонн. Дополнительное восьмикратное увеличение произошло в следующей четверти века, когда алюминий превзошел медь, которая считалась вторым по применяемости металлом.

В течение этого периода годовой темп роста производства алюминия в среднем составил 9,2%. С конца 1970-х годов спрос на большинство сырьевых материалов переживал колебания, и суммарный годовой прирост был значительно меньше (рис. 1.4). Эти тенденции отражают мировые экономические циклы, выход Китая и Российской Федерации на позиции крупнейших торговых партнеров, а также повышение внимания к рециклингу. Мировое производство первичного (нового) алюминия росло в среднем приблизительно на 4% в год в течение двух десятилетий с 1980 по 2000 год и достигло ориентировочного объема 29,2 миллиона тонн в 2004 году. В этот период производство вторичного (переработанного) алюминия, по некоторым оценкам, возросло с 3,8 до 8,4 миллиона тонн в 2004 году. Чугун и сталь, на которые по-прежнему приходится приблизительно 95% всего потребляемого металла и производство которых в течение десятилетия в период с 1980 по 1990 год оставалось фактически без изменений на уровне примерно 700 миллионов тонн, в 2004 году преодолели отметку в 1 миллиард тонн. Здесь интересно отметить, что суммарное общее когда-либо произведенное количество алюминия (оцениваемое примерно в объеме 720 миллионов тонн до 2004 года) меньше годового поставляемого объема чугуна! Можно также отметить, что производство товарных пластмасс и других полимерных материалов, демонстрировавшее впечатляющие темпы роста в период с 1950 по 1980 год, к 2004 году достигло ориентировочного объема в 185 миллионов тонн.

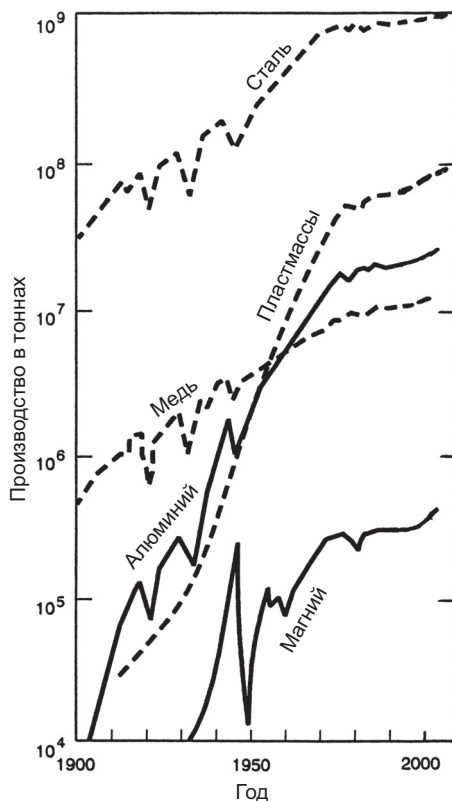


Рис. 1.4. Цифры мирового производства различных металлов и пластмасс

В последние годы два политических события оказали основное влияние на производство и ценообразование легких металлов. Первым событием было превращение бывшего Советского Союза в Содружество Независимых Государств, за которым последовала поставка большого количества металлов для продажи западным странам, часто по заниженным ценам. Более важным событием стал быстрый переход Китая в течение последних 20 лет из состояния главным образом аграрного общества ко все более и более индустриальной экономике. Китай в настоящее время является мировым лидером по производству алюминия, а Россия находится на втором месте; за ней следуют Канада, Соединенные Штаты, Австралия и Бразилия (табл. 1.3). В Китае ожидается новое значительное расширение производства алюминия; однако здесь потребление алюминия на душу населения остается низким, и в 2002 году оно составило только 3,4 кг по сравнению с 29,3 кг в Соединенных Штатах и 27,9 кг в Японии. Китай также стал крупнейшим в мире производителем магния и быстро увеличивает свои мощности по производству титановой губки.

Цены на металлы изменяются каждый год и зависят от факторов, влияющих на спрос и предложение. Например, выпуск на рынок больших количеств алюминия СНГ, который упоминался выше, в сочетании с последствиями мирового экономи-

**Таблица 1.3.** Мировое производство первичного алюминия в 1996, 2000 и 2004 годах (данные Международного института алюминия в Лондоне)

	1996	2000	2004
Африка	1 015	1 178	1 711
Азия	1 624	2 221	2 735
Китай	?	2 794	6 589
Западная Европа	3 192	3 801	4 295
Восточная Европа (включая РФ)	3 185	3 689	4 138
Латинская Америка	2 107	2 167	2 356
Северная Америка	5 860	6 041	5 110
Океания	1 656	2 094	2 246

Тысячи метрических тонн

ческого спада в начале 1990-х годов привел к падению цены алюминия со среднего уровня 1675 долларов США за тонну в 1990 году до уровня менее 1100 долларов США в 1993 году. Одним из последствий этого было закрытие некоторых западных алюминиевых заводов, сокращение количества других предприятий, даже при том что алюминиевые заводы в СНГ в целом считались менее эффективными. В течение десятилетия с 1995 по 2004 год цены на Лондонской бирже металлов находились в пределах от 1325 долларов США за тонну в 1999 году до 1806 долларов США в 1995 году, при этом средняя цена за весь период составила 1506 долларов США.

На протяжении десятилетия с 1983 года по 1993 год цена магния оставалась относительно постоянной и по весу в среднем была приблизительно в два раза больше цены алюминия. Однако переменчивость цены алюминия означала, что соотношение цены магния и цены алюминия временами колебалось от 2,5 до уровня чуть ниже 1,5, т.е. величины, при которой магний становится конкурентоспособным по объему. Трудно также сделать прямое сравнение стоимости алюминия со сталью из-за различий в плотности, хотя можно отметить, что лист из алюминиевого сплава, как правило, в три-четыре раза дороже листа из мягкой стали такого же веса. Этот перепад цен сокращается при изготовлении изделий из переработанного металла или в случае таких изделий, для которых объем или площадь являются основными факторами.

В большинстве стран алюминий используется в пяти основных областях: строительство и монтажные работы; контейнеры и упаковка; транспорт; электрические проводники; машины и оборудование. Соотношение между этими областями в разных странах значительно отличается в зависимости от уровней индустриализации и экономического благосостояния. В качестве примера на рис. 1.5 дается сравнение потребления алюминия в 2002 году двух сегодняшних крупнейших стран-потребителей этого металла, т.е. Соединенных Штатов и Китая. В Соединенных Штатах транспорт (31,6%) стал основным потребителем; за ним следует упаковка (20,7%), в то время как десять лет тому назад имело место обратное положение. В Китае рынок в значительной степени ориентирован на строительство и монтажные работы (33%), в то время как на упаковку приходится 8%. Транспорт потребил 24% алюминия, использованного в Китае, и интересно отметить, что, если в Соединенных Штатах в 2003 году на каждую 1000 человек приходилось приблизительно

800 автомобилей, в Китае эта цифра составляла менее 20. Самый большой потенциал для дальнейшего роста потребления алюминия, как нам представляется, действительно связан с автомобилем, при этом в Соединенных Штатах этот показатель повысился со среднего значения 8 кг на автомобиль в 1971 году до 90 кг в 1994 году и 130 кг в 2004 году. В Европе количество алюминия в каждом автомобиле составляло приблизительно 100 кг в 2000 году и согласно некоторым прогнозам должно увеличиться со 150 кг в 2005 году до 200 кг к 2015 году.

Как видно на рис. 1.4, мировое производство магния было относительно постоянным на уровне приблизительно 250 000 тонн в год в течение более двух десятилетий, начиная с примерно 1970 года и вплоть до конца 1990-х годов. На протяжении этого периода приблизительно три четверти магния было израсходовано в качестве легирующих добавок для алюминия (~55%), в качестве обессеривающей добавки для сталей (~15%) и для производства чугуна с шаровидным графитом (~6%). Менее 20% фактически использовалось для производства магниевых сплавов прежде всего в качестве кокильного литья для аэрокосмической и транспортной отраслей. Однако в период десятилетия начиная с 1994 года и вплоть до 2004 года увеличение производства кокильного литья из магниевого сплава в среднем равнялось 16% в год, а объем, используемый для этой цели, по некоторым оценкам, в 2004 году вырос до 152 000 тонн. Это составляло приблизительно одну треть всего выпускаемого магния. Мировой спрос на магний, исключая Китай и Россию, с 2003 года по 2004 год вырос на 8% и составил 410 000 тонн; ожидается, что к 2010 году он превысит 500 000 тонн. До сих пор на деформируемые магниевые сплавы приходилось относительно незначительное применение этого металла, поскольку гексагональная кристаллическая структура делает эти сплавы менее поддающимися горячей или холодной обработке.

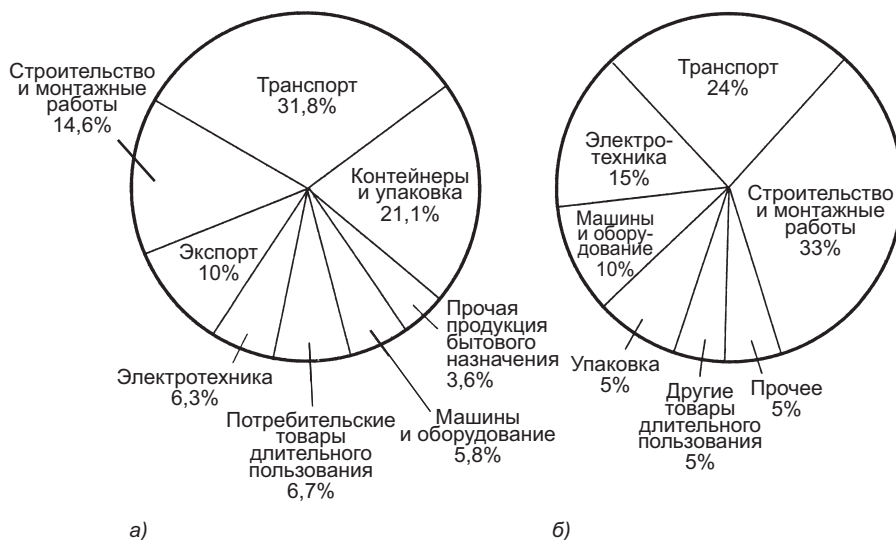
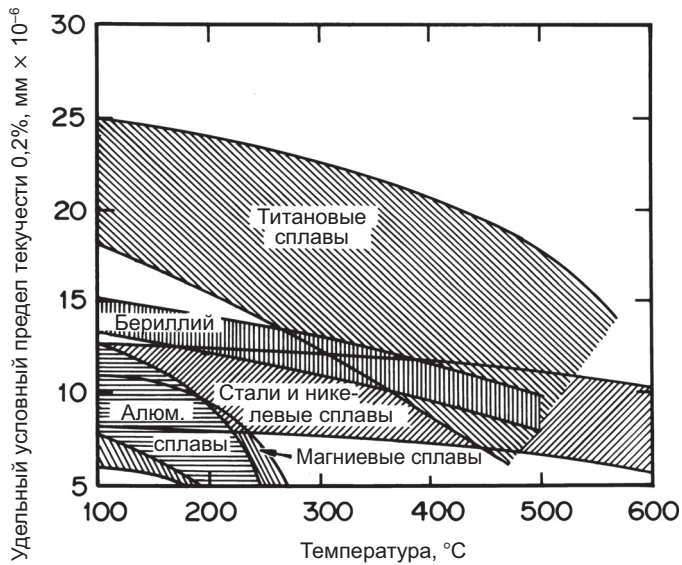


Рис. 1.5. Потребление алюминия в Соединенных Штатах (а) и Китае (б) в 2002 году (данные Hunt, W.H., *JOM*, 56, No. 9, 21, 2004)



**Рис. 1.6.** Соотношение удельного условного предела текучести  $0,2\%$  (отношение условного предела текучести к относительной плотности) и температуры для легких сплавов, сталей и никелевых сплавов

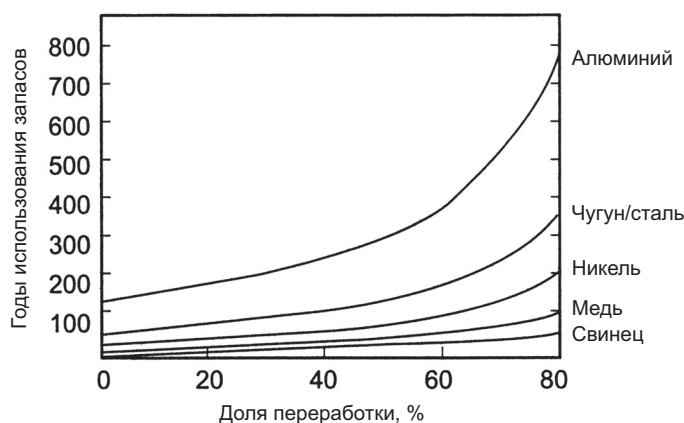
Титан в значительных объемах не производился до конца 1940-х годов, пока его относительно низкая плотность и высокая точка плавления ( $1678^{\circ}\text{C}$ ) не стали рассматриваться в качестве уникальных и привлекательных свойств для потенциальной замены им алюминия при изготовлении обшивки и конструкции высокоскоростных самолетов, подвергающихся аэродинамическому нагреванию. В период десятилетия с 1947 по 1957 год было выделено почти неограниченное финансирование и проведено одно из крупнейших за всю историю металлургических исследований, посвященное титану и его сплавам. По некоторым оценкам, в этот период в Соединенных Штатах было потрачено 400 миллионов долларов, а одна из фирм провела изучение более 3000 сплавов. Один результат, вызвавший разочарование у исследователей, заключался в том, что титановые сплавы проявляли относительно слабые свойства ползучести, являвшихся следствием характерных для них очень высоких точек плавления. Этот фактор в сочетании с внезапным смещением приоритетов от управляемых человеком самолетов к управляемому ракетному оружию послужил причиной падения интереса к титану в 1957–58 годах. С тех пор выбор титановых сплавов для конструкторских целей основывался на более рациональной базе экономической эффективности и уникальности определенных свойств. Высокая удельная прочность титановых сплавов по сравнению с другими легкими сплавами, сталями и никелевыми сплавами показана на рис. 1.6. То обстоятельство, что данное преимущество сохраняется до температуры приблизительно  $500^{\circ}\text{C}$ , способствовало всеобщему признанию некоторых титановых сплавов в качестве материала для ответственных комплектующих газовых турбин. Титановые сплавы также находят все более широкое при-

менение в изготовлении ответственных элементов конструкции самолетов, включая кованые шасси, элементы крепления двигателей и высокопрочный крепеж. Традиционно на применение в аэрокосмической отрасли приходилось до 75% титанового проката, однако этот уровень в настоящее время упал ниже 50%. Большая часть оставшейся доли находит все более широкое применение в химической и энергетической отраслях, где ключевую роль играет превосходная коррозионная устойчивость титана.

Мировое производство титана в виде губки (раздел 1.4) достигло пикового значения, равного приблизительно 180 000 тонн, в середине 1980-х годов, когда холодная война оказывала доминирующее влияние, а к 2002 году оно составило всего лишь половину этой цифры. В это время мировое производство титана и проката из титановых сплавов равнялось 57 000 тонн и согласно прогнозам должно достигнуть 80 000 тонн в 2010 году. В 2002 году США (28%), СНГ (26%) и Япония (25%) поставили почти 80% всего мирового титанового проката. Китай (7%) в то время был пятым по величине производителем, при этом в настоящее время реализуются планы удвоения выпуска с 7 000 тонн в 2003 году до 14 000 тонн к 2010 году.

#### 1.1.4. Переработка

В силу понимания того факта, что источники минерального сырья не являются бесконечными, переработке как средству экономии металлов в настоящее время уделяется много внимания, равно как сокращению количества энергии и выбросов парниковых газов, сопутствующих добыче металлов. Расчет значительного воздействия, которое доля переработки может оказывать на остающиеся запасы ряда металлов, показан на рис. 1.7 на основе известных резервов. Например, в случае алюминия прогнозируется, что доля переработки, равная 50%, позволила бы обеспечить продолжительность запасов в течение приблизительно 320 лет, в то время



**Рис. 1.7.** Расчетное соотношение между оставшимися годами использования запасов некоторых металлов и долями переработки, исходя из известных запасов минерального сырья (с разрешения Дж. Ранкина и Т. Норгейта, Организация научных и промышленных исследований Британского Содружества наций, Отделение минералов, Мельбурн)



как доля, равная 80%, позволила бы увеличить эту продолжительность более чем до 800 лет. В Соединенных Штатах, Японии и большей части Европы введены некоторые ограничения, требующие перерабатывать материалы, используемые для потребительских видов продукции, обратно в те же самые виды продукции. С 2006 года, например, Европейский Союз введет в действие требование, по которому доля металлов, утилизируемых для повторного использования из старых автомобилей, должна быть увеличена по крайней мере до 85% среднего веса автомобиля.

Стимул для переработки легких металлов является особенно мощным, поскольку первичные затраты на их производство являются относительно высокими. Для алюминия переплавка лома требует примерно 5% той энергии, которая необходима для добычи того же самого веса первичного металла из бокситной руды. В настоящее время соотношение между вторичным (ломом) и первичным алюминием составляет приблизительно 30%, что значительно ниже количества, восстанавливаемого из стали или меди. Однако, как видно из табл. 1.4, относительно долгий срок службы некоторых алюминийсодержащих изделий может ограничивать поставки использованного металла.

Легкие сплавы в целом, действительно, представляют собой определенную проблему, поскольку они не могут очищаться, т.е. легирующие элементы не могут извлекаться или удаляться. Следовательно, если сплавы для конкретных изделий не будут отделяться и ограничиваться закрытой схемой, переплавка, как правило, приводит к ухудшению их качества. В случае алюминиевых сплавов переплавленный обычный скрап главным образом используется для литейных цехов, которые, в свою очередь, могут переработать только определенное количество скрапа. Таким образом, существует необходимость переработки большего количества вторичных алюминиевых сплавов в литые заготовки, используемые для производства деформируемых материалов. В этом отношении алюминий обеспечивает самую высокую стоимость любого перерабатываемого упаковочного материала, и, например, эффективный сбор для производства тары изготовленных полностью из алюминиевого сплава банок для напитков имеет существенное значение для успеха

**Таблица 1.4.** Глобальные расчеты сроков службы и доли переработки изделий из алюминия (с разрешения Международного института алюминия, Лондон)

Основные конечные рынки	Средний срок службы, годы	Средняя доля переработки, проценты
Строительство и монтажные работы	25–50	80–85
Транспорт – легковые автомобили	10–15	90–95
Транспорт – аэрокосмическая промышленность	15–25	90–95
Транспорт – морской	15–40	40–90
Транспорт – грузовые автомобили, автобусы, железные дороги	15–30	50–90
Машиностроение – машины и станки	10–30	30–90
Машиностроение – электрические системы	10–50	40–80
Упаковка – банки	0,1–1,0	30–90
Упаковка – фольга	0,1–1,0	20–90



и конкурентоспособности этой продукции (раздел 3.6.5). В мире четыре из каждых пяти банок для напитков изготавливаются из алюминиевых сплавов, и сегодняшняя доля переработки в среднем составляет 55%. В настоящее время эта цифра превышает 70% в Соединенных Штатах и доходит до 90% в Швеции и Швейцарии.

Схема, на которой изображена попытка представить сложные взаимодействия, касающиеся производства, использования и переработки алюминия, показана на рис. 1.8. Автомобильная промышленность в настоящее время является вторым

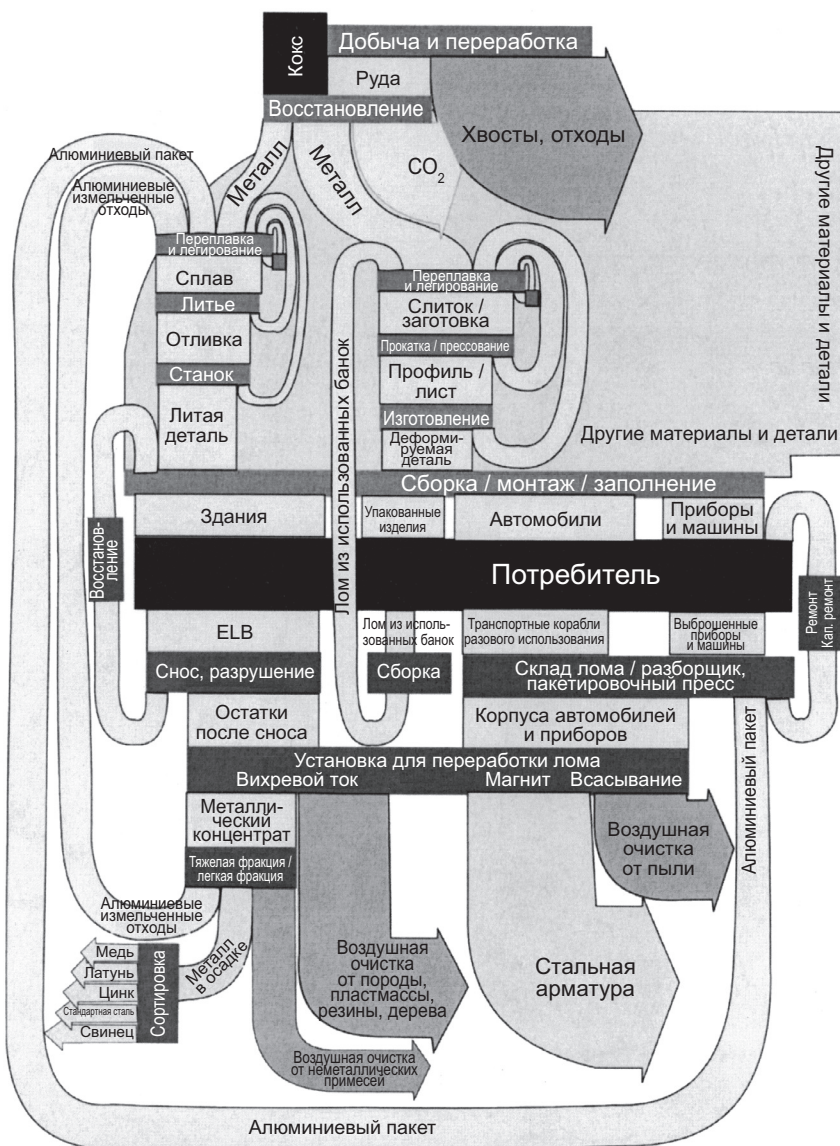


Рис. 1.8. Схематическое изображение взаимодействия видов применения и переработки в алюминиевом производстве (с разрешения А. Гесинга)

по величине поставщиком лома из алюминиевых сплавов, хотя его сортировка и отделение от других материалов после того, как выброшенные автомобили подвергаются резке на мелкие части, представляет технические сложности. В настоящее время обычно используются флотационные методы. В Европейском Союзе в 2002 году было восстановлено примерно 90% автомобильных алюминиевых сплавов по сравнению с 80%, которые были восстановлены из строительных изделий и электрических приборов, и только 40% было восстановлено из упаковочных материалов. Алюминиевая отрасль в Соединенных Штатах поставила цель добиться 100-процентной переработки алюминиевых сплавов к 2020 году. Такая смелая задача потребует крупных технических достижений, главным образом разработку недорогостоящей технологии очистки металла, так чтобы переработанный скрап мог стать источником первичного алюминия.

В 2004 году приблизительно половина мирового выпуска магния использовалась в качестве легирующей добавки к алюминию, и большая часть его перерабатывается наряду с этими сплавами. Другими словами, переработка лома из магниевых сплавов является менее разработанной, чем переработка алюминия из-за высокой химической активности магния по отношению к кислороду и азоту и из-за проблем, связанных с примесями таких металлов, как медь и никель, которые отрицательно сказываются на коррозионной стойкости. Чистый и отсортированный лом из магниевых сплавов, получаемый из стояков, прибылей и других отходов процессов литья, может перерабатываться на отдельных литейных предприятиях. Другой скрап обычно переплавляется под очищающим флюсом, состоящим из смеси щелочей и хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для максимального восстановления металлов и уменьшения токсичных газов желательнее удалить поверхностные покрытия, в частности, такие как краска, лак и масло, в результате чего стоимость переработки возрастает. Из-за высокого давления паров магния и относительно низкой точки кипения (1090°C) дистилляция может обеспечить перспективное альтернативное решение проблемы удаления примесей из лома. Она может также предоставить возможность получения чистого магния из сплавов, что является менее целесообразным для алюминия или титана (точки кипения 2520 и 3289°C соответственно).

Меньше внимания уделялось и уделяется переработке титановых сплавов несмотря на то, что в среднем только 0,4 кг каждые 1,3 кг титановой губки в конечном итоге оказывается в готовой продукции. Высококачественный лом из титанового сплава может быть переплавлен в пределах замкнутой схемы в слитки или слябы. Другой лом, включая губку, может использоваться для производства ферротитана для добавок к специальным сталям.

## 1.2. Производство алюминия

Хотя алюминий в настоящее время – это второй самый применяемый металл, он является сравнительным новичком среди распространенных металлов из-за трудностей добычи его из руды. В отличие от железа, например, он настолько прочно соединяется с кислородом, что восстановить его углеродом невозможно. Примес-

ная форма алюминия была впервые выделена в 1809 году в Англии сэром Хамфри Дейви, которую он получил из алюминиевых квасцов, соли бисульфата алюминия. Он назвал этот новый металл «алюминумом», и это название по-прежнему используется в Соединенных Штатах, в то время как в Европе и большинстве других стран он известен как «алюминий».

Первое коммерческое производство алюминия было осуществлено во Франции в 1855 году, когда Г. Сант-Клэр Девилль восстановил хлорид алюминия на трием. И как часто бывает, потенциальное военное применение этого нового металла обеспечило ему государственную поддержку, так как Наполеон III увидел возможность применения алюминия в качестве материала для облегченных доспехов. В период с 1855 по 1859 год цена одного килограмма алюминия упала с более 500 долларов до 40 долларов, но, как свидетельствуют историки, император не получил ничего, кроме нескольких декоративных военных шлемов, алюминиевого обеденного сервиза и нескольких алюминиевых игрушек для детей императорского двора. Алюминий, производимый по технологии Сант-Клэра Девилля, имел чистоту менее 95% и оказался дороже, чем в то время стоило золото.

Независимые исследования, проведенные в 1886 году Холлом в Соединенных Штатах и Эру во Франции, привели к разработке экономичного метода электролитического выделения относительно высокочистого алюминия, который до сих пор остается основой его производства. К 1888 году цена упала до менее 4 долларов за килограмм, а в последнее время она колеблется в пределах от 1 до 2 долларов за килограмм.

Алюминий добывается из боксита, который был открыт французским химиком П. Бертье и назван в честь города Ле Бо в Провансе, Южная Франция, где впервые была добыта руда. Боксит — это конечный продукт воздействия окружающей среды и погодных условий в течение миллионов лет на поверхность силикатов алюминия (например, полевых шпатов) и на глиняные минералы обычно в тропических зонах. Основные алюминиеносные минералы в боксите существуют в виде нескольких форм гидратированного окисла алюминия, в основном гиббсита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), который также известен под названием гидраргиллита или тригидрата, а также бемита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), который также известен под названием моногидрата. Реальный химический состав зависит от местонахождения и геологии каждого месторождения. Бокситы, добываемые просто посредством карьерной разработки и имеющие самые большие известные запасы, существуют в Австралии, где в 2004 году произведено 38% (55,6 миллионов тонн) мирового производства, затем следует Гайана — 10,6%, Ямайка — 9,25%, Бразилия — 9,0% и Китай — 8,6%.

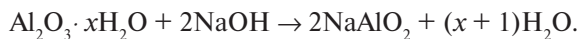
Как правило, рудные тела содержат 30–60% гидратированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вместе с примесями окислов железа, кремнезема и окиси титана. Ожидается, что запасы высококачественных бокситов с низким содержанием кремнезема будут истощены через 20–30 лет. Когда станет необходимым использовать марки боксита с повышенным содержанием кремнезема, руду вначале потребуется перерабатывать для удаления этой примеси, что приведет к дополнительным затратам. Один из методов переработки, разработанный в России, называется термохимическим щелочным кондиционированием. Он включает обжиг боксита при высоких тем-

пературах для того, чтобы превратить два самых важных кремнеземосодержащих минерала, каолинит и кварц, в продукты, способные растворяться в каустической соде.

Огромные количества алюминия также присутствуют в глинах, сланцах и других минералах, а амфотерный характер алюминия дает возможность использовать как кислотные, так и щелочные процессы для его восстановления. Например, некоторое время уделялось внимание кислотной добыче глинозема из каолинита, который широко распространен в виде глинистого минерала и является основным компонентом золы в угле. Минералы, нефелин,  $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$  и алунит,  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , подвергаются промышленной переработке в СНГ на заводах, расположенных в регионах, удаленных от источников бокситов. Однако глинозем, получаемый из этих и других альтернативных источников, является в 1,5–2,5 раза дороже глинозема, производимого посредством процесса Байера, описание которого приводится ниже.

### 1.2.1. Процесс Байера для извлечения глинозема

Процесс Байера был разработан и запатентован в Австрии Карлом Йозефом Байером в 1888 году и в сущности включает варку измельченных бокситов в концентрированных растворах гидроксида натрия при температурах до 240°C. Большая часть глинозема растворяется, оставляя нерастворимый осадок, известный под названием «красной грязи», которая главным образом включает окислы железа и кремнезема и удаляется посредством фильтрации. Конкретная концентрация гидроксида натрия, а также температура и давление обработки оптимизируются в зависимости от характера бокситной руды, главным образом соответствующих пропорций различных форм глинозема ( $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ ). Эта первая стадия процесса Байера может быть выражена следующим уравнением:



Далее, на второй стадии, условия регулируются таким образом, чтобы реакция реверсировалась. Это называется стадией разложения:



Обратная реакция достигается посредством охлаждения раствора и затравки кристаллами тригидрата,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , в целях ускорения осаждения данного соединения в виде мелких частиц, а не в виде геля. Разложение обычно осуществляется приблизительно при 50°C в медленно перемешиваемых сосудах, и для того, чтобы разложение завершилось, может потребоваться до 30 часов. Тригидрат удаляется и смывается, при этом раствор гидроксида натрия возвращается обратно в автоклавы.

Затем глинозем получают путем прокаливания тригидрата во вращающихся обжиговых печах или, в последнее время, в кипящем слое. Прокаливание происходит в две стадии, при этом большая часть воды на стадии кристаллизации удаляется в пределах температурного диапазона от 400 до 600°C. В результате полу-

чается глинозем в более химически активной  $\gamma$ -форме, который, в результате дальнейшего нагревания до температур порядка  $1200^{\circ}\text{C}$ , превращается частично или полностью в относительно инертный  $\alpha$ -глинозем. Каждая форма имеет различные физические характеристики, и отдельные алюминиевые заводы могут предусматривать в своей технологии различные смеси  $\alpha$ - и  $\gamma$ -глиноземов. Как правило, процесс Байера позволяет получить глинозем плавильных сортов с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах от 99,3 и 99,7%.

В 2004 году общие мощности заводов для рафинирования глинозема во всем мире составили 65 миллионов тонн в год. Приблизительно одна треть всего глинозема в мире была произведена в Австралии, где имеется три крупнейших завода для рафинирования глинозема, мощность которых находится в пределах от 3,25 до 3,75 миллиона тонн, а один из них перестраивается с целью достижения производительности 4 миллиона тонн в год. В большинстве стран затраты на производство одной тонны алюминия составляют 180–200 долларов.

### 1.2.2. Производство алюминия посредством процесса Холла-Эру

Глинозем имеет высокую точку плавления ( $2040^{\circ}\text{C}$ ) и является плохим проводником электричества. Ключ успешного производства алюминия заключается в растворении оксида в расплавленном криолите ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), причем типичный электролит содержит 80–90% этого соединения и 2–8% глинозема вместе с добавками, такими как  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ . Криолит был впервые получен из относительно недоступных источников в Гренландии, но в настоящее время изготавливается синтетически.

Электролизер по существу состоит из расходуемых и требующих регулярной замены угольных анодов, расплавленного криолито-глиноземного электролита, ванны жидкого алюминия, контейнера с угольной футеровкой для металла и электролита и системы газоулавливания, предотвращающей утечку дымов из электролизера в атмосферу (рис. 1.9). Также имеются установки подачи глинозема,

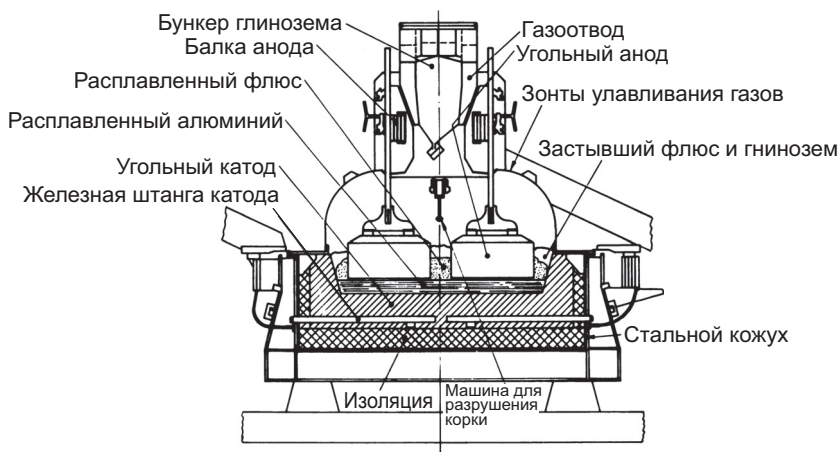


Рис. 1.9. Электролизер Холла-Эру для производства алюминия (с разрешения Австралийского совета по развитию алюминия)

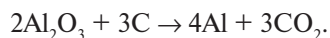




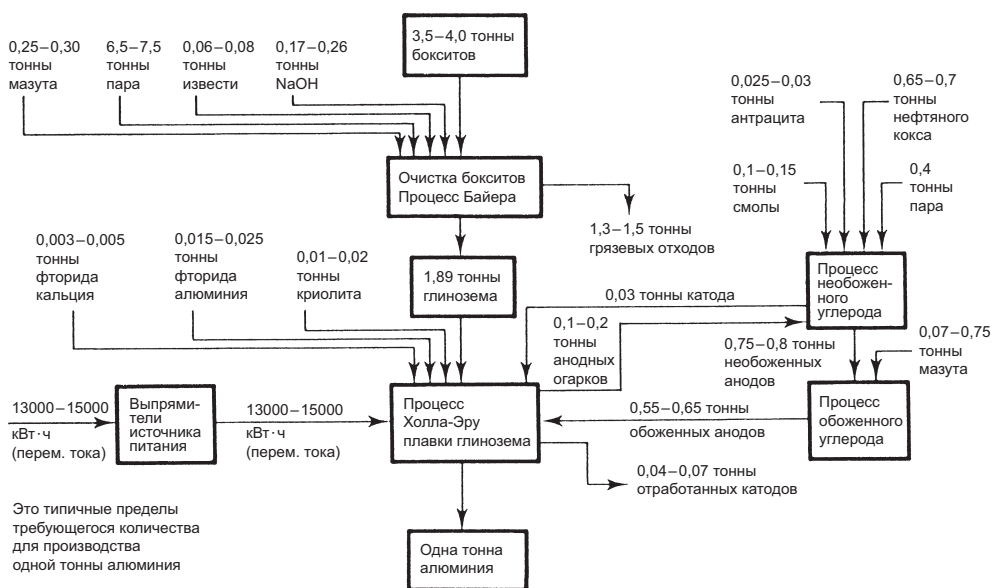
**Рис. 1.10.** Серия электролизеров для производства алюминия (с разрешения «Comalco Ltd.»)

периодически приводимые в действие с помощью определенного автоматического управления. Типичный современный электролизер работает приблизительно при температуре  $950^{\circ}\text{C}$  и развивает  $500\text{ кА}$  при плотности тока анода, равной  $0,7\text{ А см}^{-2}$ . Анод отделен от катода расстоянием  $4\text{--}5\text{ см}$ , и на каждом электролизере имеет место перепад напряжения, равный приблизительно  $4,5\text{ В}$ . Электролизер работает таким образом, что угольные футеровки боковых стенок защищены слоем застывшего криолита, а верхняя поверхность ванны покрыта коркой глинозема. Расплавленный алюминий регулярно сливается сифоном и разливается в слитки, а глинозем пополняется по мере необходимости. Самые большие и наиболее производительные электролизеры работают с выходом по току, равным приблизительно  $95\%$ , и имеют ежедневную производительность алюминия, близкую к  $4000\text{ кг}$ . Как правило, около  $300$  электролизеров соединяются последовательно, образуя электролизную серию (рис. 1.10).

Точный механизм электролитической реакции в электролизере остается неясным, но есть вероятность того, что токопроводящими ионами являются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$  и один (или более) тройной сложный ион, в частности, такой как  $\text{AlOF}_3^{2-}$ . Считается, что на катоде анионы фтороалюмината разряжаются через передачу заряда на переходном слое катода, образуя металлический алюминий и ионы  $\text{F}^-$ , в то время как на аноде ионы оксофтороалюмината диссоциируют, освобождая кислород, образующий  $\text{CO}_2$ . Реакцию в полном виде можно просто записать следующим образом:



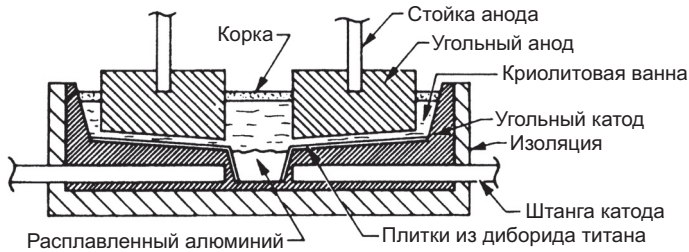
На рис. 1.11 показана схема технологического потока переработки сырья, необходимого для выпуска  $1$  тонны алюминия. Как правило, требуется  $3,5\text{--}4$  тонны бокситов, из которых выделяется  $2$  тонны глинозема, дающего в свою очередь



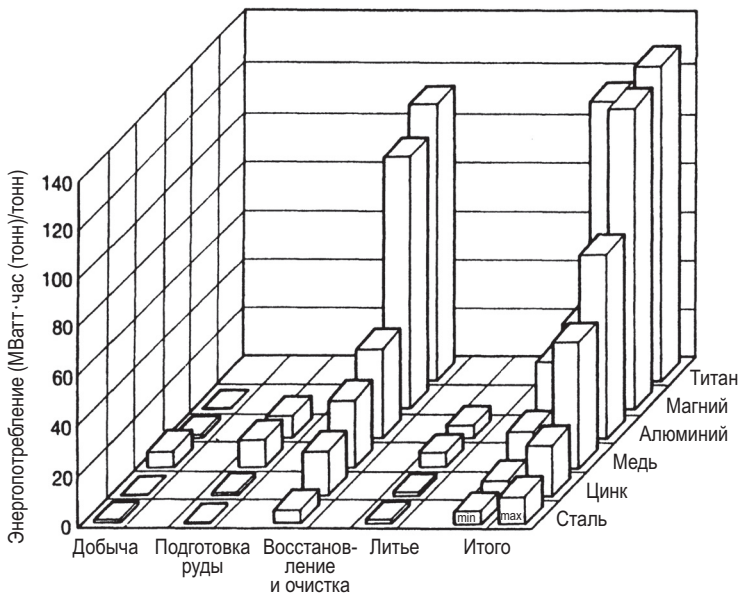
**Рис. 1.11.** Схема технологического потока для производства полного цикла для алюминия из бокситов (с разрешения Австралийского совета по развитию алюминия)

1 тонну алюминия. Потребляются также значительные количества других материалов, например, 0,4 тонны углерода. Однако самым критическим фактором является потребление электрической энергии, которая, несмотря на постоянные совершенствования технологического процесса, по-прежнему равняется среднему в мире показателю 15 700 кВт·ч на каждую тонну алюминия, произведенную из глинозема в 2004 году. Лучшим результатом, о котором сообщалось в этом году, было потребление электроэнергии, равное 13 300 кВт·ч на тонну. Эти значения сравнимы с 28 000 кВт·ч на тонну, которые требовались вскоре после первого промышленного внедрения процесса Холла-Эру в конце XIX века, и с теоретической потребностью, составляющей приблизительно 6 500 кВт·ч. В 2004 году, согласно некоторым расчетам, на производство алюминия во всем мире было израсходовано 266 000 ГВт·ч электрической энергии, половина которой была произведена гидроэлектростанциями.

Из общего падения напряжения 4,5 В на современном электролизере только 1,2 В представляют собой потенциал разложения или свободную энергию реакции, связанную с образованием расплавленного алюминия на катоде. Самый большой компонент падения напряжения возникает из электрического сопротивления электролита в пространстве между электродами и составляет приблизительно 1,7 В или 35–40% общей величины. Эффективность может быть увеличена, если уменьшить расстояние между анодом и катодом, и этот момент был одним из объектов последних изменений в конструкции электролизера. Перспективная модернизация заключается в покрытии катода диборидом титана, обладающим свойством легкого смачивания расплавленным алюминием. В ре-



**Рис. 1.12.** Модифицированная конструкция электролизера для электролитического восстановления алюминия (с разрешения «Kaiser Aluminium & Chemical Corporation»)



**Рис. 1.13.** Общее потребление энергии в мегаватт-часах (тепловая энергия) для каждой стадии в производстве легких металлов и меди, цинка и стали (заимствовано из Yoshiki-Gravelsins, K.S. et al., *J. Metals*, 45, (5), 15, 1993)

в результате этого образуется более тонкая и более стабильная пленка алюминия, которая может сливаться в центральный отстойник, если используется скошенный катод (рис. 1.12). Уменьшение зазора между анодом и катодом с обычных 4–6 см до 1–2 см, как утверждает, позволяет уменьшить напряжение электролизера на 1–1,5 В. Прогнозы эффективности работы электролизера свидетельствуют, что потребление электроэнергии можно сократить до среднего показателя 12 500 кВт·ч на тонну получаемого алюминия.

На рис. 1.13 в обобщенном виде представлен один из расчетов общего количества энергии, потребляемого на всех этапах производства легких металлов, а также общего количества энергии для производства меди, цинка и стали. Для того чтобы произвести одну тонну первичного алюминия из бокситов,



начиная с добычи их из недр, согласно некоторым расчетам, требуется от 70 000 до 75 000 кВт·ч (тепловая энергия), где общая требующаяся энергия преобразуется обратно в эквивалентное количество ископаемого топлива, исходя из того что 1 кВт·ч (электроэнергии) = 3 кВт·ч (тепловой энергии). В результате этого необходимая энергия уменьшается до 30 000 кВт·ч (тепловой энергии) на единицу объема алюминия, но все равно это значительно больше расчетных 13 000–16 000 кВт·ч (тепловой энергии), которые требуются для получения одной тонны стали из железной руды, начиная от ее добычи и кончая готовой продукцией.

### **1.2.3. Альтернативные методы производства алюминия**

В связи с тем, что существует значительное отличие между теоретическими и фактическими потребностями в электрической энергии для производства каждой тонны алюминия, естественным было бы ожидать проведения исследований альтернативных методов производства. Один пример – это процесс плавки на основе хлорида, разработанный «Alcoa», который начал применяться в Соединенных Штатах в 1976 году с первоначальной производительностью 13 500 тонн алюминия в год и возможным достижением 30%-ной экономии затрат. В этом процессе также использовался глинозем в качестве исходного материала, который соединялся в реакторе с хлором, давая в результате  $AlCl_3$ . Этот хлорид служил в качестве электролита в замкнутом электролизере при производстве алюминия и хлора, последний при этом возвращался обратно в реактор. Процесс обладал преимуществом непрерывности, но обеспечение конструкционными материалами, устойчивыми к разрушительному действию хлора на протяжении продолжительного времени, оказалось затруднительным. Этот фактор наряду с оптимизацией эффективности обычного электролиза, привел к тому, что в 1985 году данную технологию перестали использовать.

Несколько компаний занималось изучением карботермических методов производства алюминия. Один такой технологический процесс предусматривает смешивание алюминиевой руды с коксующимся углем и образование брикетов, которые затем подвергаются постадийному восстановлению в своеобразной домне, работающей при температурах от 500 до 2100°C. Расплавленный металлический продукт включает алюминий в соединении с железом и кремнием, который соскабливается и поглощается расплавленным свинцом в нижней части печи. Поскольку алюминий и свинец не смешиваются, более легкий алюминий поднимается на поверхность, где его можно скатать. Требуется дополнительная очистка алюминия. Хотя была спрогнозирована общая экономия затрат, пока что никакого коммерчески целесообразного процесса окончательно создано не было.

## **1.3. Производство магния**

Одним из новейших объяснений исчезновения динозавров является китайская теория, согласно которой это произошло из-за дефицита магния, оказавшего отрицательное воздействие на прочность скорлупы откладываемых ими яиц, что и

явилось препятствием к воспроизведению вида. Сегодня общепризнанно, что человеку требуется ежедневно потреблять 300–400 мг магния, а это соответствует приблизительно 600 000 тонн, которые должны поглощаться ежегодно во всем мире! До недавнего времени эта цифра была в два раза больше количества металлического магния, фактически производимого каждый год.

В 1808 году сэр Хамфри Дейви установил, что окись магния является окислом вновь открытого элемента. Металлический магний был впервые выделен в 1828 году французом Антуаном-Александром Бюсси, который осуществил спекание  $MgCl_2$  с металлическим калием. Первое производство магния посредством электролитического восстановления хлора было реализовано Майклом Фарадеем в 1833 году. Коммерческое производство началось в Париже в середине XIX века, но к 1890 году объем производства достиг всего лишь около 10 тонн в год. Выпуск магния увеличился до 3000 тонн в течение последнего года первой мировой войны, после чего снова упал и затем вырос до приблизительно 300 000 тонн в год в конце второй мировой войны. В 2004 году годовое производство превысило 400 000 тонн.

Соединения магния встречаются в изобилии в месторождениях твердых минералов в земной коре и в растворенном виде в океанах и соленых озерах. Наиболее распространенными поверхностными минералами являются доломиты карбонатов ( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ) и магнезит ( $MgCO_3$ ). Минеральный брусит ( $MgO \cdot H_2O$ ) встречается несколько реже, так же как и хлориды, примером которых может служить карналлит ( $MgO \cdot KCl \cdot 6 H_2O$ ). Концентрированные водные растворы в виде осадков, выпавших из рассола, встречаются в мире в нескольких местах, включая Мертвое море в Израиле и Великое Соленое озеро в штате Юта, Соединенные Штаты Америки, где ежегодно в настоящее время производится в общей сложности почти 80 000 тонн. Фактически неограниченные запасы присутствуют в океанах, где содержится 0,13% магния, и до недавнего времени морская вода обеспечивала более 80% мирового производства данного металла, который выделялся посредством электролитического восстановления  $MgCl_2$ . В период 1940-х годов самый большой завод по переработке морской воды был построен в Соединенных Штатах в г. Фрипорт, штат Техас, где в 1970-х годах был достигнут максимальный объем производства, равный 120 000 тонн. В течение последующих двух десятилетий произошел спад производства, и завод был закрыт в 1998 году после сильного повреждения от урагана. В настоящее время производство магния из морской воды стало неконкурентоспособным по причинам, объясняемым ниже.

Для производства магния посредством прямого восстановления доломита ферросилицием при высоких температурах было разработано два метода. Один из них – Пиджинг-процесс, появившийся в Канаде в 1941 году, при котором данная реакция осуществляется в твердом состоянии. До недавнего времени эта технология была экономически целесообразной только в редких условиях, где имелись естественные природные преимущества. Второй метод – это процесс «Магнетерм», разработанный во Франции, работающий при гораздо более высоких температурах, так что смесь, участвующая в реакции, находится в жидком состо-

янии. С помощью этого процесса магний также производится по ценам, являющимся в настоящее время неконкурентоспособными по сравнению с металлом, выпускаемом в Китае посредством Пиджинг-процесса.

### 1.3.1. Электролитическое выделение магния

Для производства магния используется два типа электролитического процесса, отличающиеся по степени гидратации  $MgCl_2$  и по конструкции электролизера. Один был впервые предложен «IG Farbenindustrie» в Германии в 1928 году и впоследствии был принят на вооружение норвежской компанией «Norsk Hydro», когда она была крупным европейским производителем этого металла. Известный под названием IG-процесса, этот метод основывается на использовании сухого оксида  $MgO$ , полученного из минералов, содержащихся в морской воде, который брикетуется с помощью восстановительного реагента, например порошкового угля и раствора  $MgCl_2$ . Брикеты слегка прокаливаются и затем хлорируются при температуре приблизительно  $1100^\circ C$ , давая безводный  $MgCl_2$ , который подается непосредственно в электролизеры, работающие при  $740^\circ C$ . Добавляются другие хлоридные соединения, в частности  $NaCl$  и  $CaCl_2$ , для улучшения электропроводности и изменения вязкости и плотности электролита. В каждом электролизере используются медленно расходующиеся графитовые аноды и литые стальные катоды, подвешенные друг напротив друга. Как правило, электролизеры работают под напряжением 5–7 В, а токи в настоящее время могут превышать 200 000 А. Магний откладывается на катодах в виде капель, поднимающихся на поверхность электролита, в то время как на анодах высвобождается хлор, который возвращается обратно в систему и образует исходное сырье  $MgCl_2$  для электролизера.

Второй электролитический процесс добычи магния из морской воды был разработан «Dow Chemical Company» для использования на заводе в г. Фрипорт, который упоминался выше. Магний в  $MgCl_2$  подвергался осаждению в виде гидроксида посредством добавления извести и последующего растворения в  $HCl$ . Этот раствор затем концентрировался и осушался, хотя в процессе не допускалось полное обезвоживание соединения  $MgCl_2$ , которое затем могло использоваться в качестве электролита в электролизере. В отличие от процесса «IG-Norsk Hydro» электролизерам требовалось внешнее нагревание, обеспечиваемое стальным корпусом, который служил в качестве катода. Эти электролизеры работали под напряжением 6–7 В при токе 90 000 А.

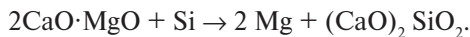
Энергия, потребляемая на килограмм производимого магния, составляла приблизительно 12,5 кВт·ч для гидролизера «Norsk Hydro» и 17,5 кВт·ч для гидролизера «Dow». Однако и тот и другой процесс требовали дополнительного расхода приблизительно 15 кВт·ч энергии на кг для приготовления исходной реакционной смеси  $MgCl_2$  для электролизера.

Два новых процесса добычи базового исходного сырья в виде безводного  $MgCl_2$  в высокочистом состоянии для использования в электролизерах были разработаны в Канаде и Австралии, хотя ни тот ни другой не нашел промышленного применения. В Канаде в Magnola-процессе используются отходы из асбестовых шахт для того, чтобы утилизировать содержащийся в офитовой руде силикат магния.

Отходы выщелачиваются в концентрированной соляной кислоте с использованием новой методики получения раствора  $\text{MgCl}_2$ , очищаемого путем регулирования pH. Затем для получения концентрированного высококачественного рассола, обезвоживаемого для использования в электролизере, используются методы ионообмена. Австралийский процесс был разработан для использования магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ), добываемого из огромного открытого месторождения в Квинсленде, которое, как свидетельствуют расчеты, содержит 260 миллионов тонн высококачественной руды.  $\text{MgCl}_2$  выщелачивается из магнезита с помощью  $\text{HCl}$ , и к раствору добавляется гликоль, после чего вода удаляется дистилляцией. Затем в результате орошения аммиаком образуется гексоаммиакат хлорида магния. После окончательного прокаливания получается относительно недорогой, высококачественный  $\text{MgCl}_2$ , а растворитель и аммиак подвергаются рециркуляции.

### 1.3.2. Термические процессы

Производство магния посредством прямого термического восстановления прокаленного доломита с помощью ферросилиция происходит в соответствии с упрощенным уравнением:



В Пиджинг-процессе брикеты реагентов готовятся и загружаются в количестве приблизительно 150 кг каждый в несколько трубчатых стальных реторт, которые, как правило, имеют диаметр 250–300 мм и длину 3 м. После чего из реторт откачивается воздух до давления ниже 0,1 торр, а затем в результате сжигания угля реторты подвергаются внешнему нагреванию до температуры от 1150 до 1200°C. Магний образует пар, конденсирующийся на съемных водоохлаждаемых гильзах на концах реторт, которые находятся за пределами печи. На каждую производимую тонну магния потребляется приблизительно 1,1 тонны ферросилиция. Преимуществами Пиджинг-процесса являются относительно низкие капитальные затраты и менее жесткие требования, предъявляемые к чистоте сырья. Основные недостатки заключаются в том, что это трудоемкий технологический процесс периодического действия, в результате которого из каждой реторты производится приблизительно 20 кг магния и для которого требуется продолжительное время цикла, равное примерно 8 часам. Реторты после этого должны опорожняться, вычищаться и перезаправляться в условиях, как правило, характеризующихся запыленностью и некомфортностью. Пиджинг-процесс был широко принят на вооружение в Китае, где трудовые затраты являются низкими по сравнению с западными странами и где имеются легко доступные источники поставки недорогого ферросилиция и антрацита. На всей территории Китая было построено несколько сот заводов различных размеров, которые в 2004 году поставляли более половины мирового объема магния. Цены колеблются в пределах от 1200 до 1500 долларов США за тонну.

В процессе «Магнетерм» предусматривается использование электродуговой печи, работающей при температуре приблизительно 1550°C и при внутреннем давлении 10–15 торр. Поскольку реакция происходит в жидком состоянии, вре-

мя, требующееся для ее завершения, меньше времени, необходимого для Пиджинг-процесса. Печь может загружаться непрерывно и разгружаться с регулярной периодичностью, а глинозем или бокситы добавляются в шихту из доломита/ферросилиция, благодаря чему продукт реакции, двухкальциевый силикат, подерживается в расплавленном состоянии с тем, чтобы его можно было скачать в качестве шлака. Магний вновь производится в виде пара, который отверждается во внешнем конденсаторе. Размеры порций могут доходить до 11 000 кг, и заводы работают во Франции, Японии, Соединенных Штатах и бывшей Югославии.

Были также предложены и альтернативные термические технологии, хотя ни одна из них в настоящее время не нашла промышленного применения. Одна из идей заключалась в том, чтобы использовать плазменную дуговую печь, в которой в предварительно расплавленный шлак, содержащий MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подаются гранулированный MgO и кокс. Высокая энергетическая плотность плазмы и то обстоятельство, что на поверхности шлака, где происходит силикотермическая реакция, создаются высокие температуры (например, 1500°C), позволяет поддерживать ее при нормальном атмосферном давлении. Как утверждали разработчики, это преимущество в сочетании с эффективным и почти полным потреблением кремния повышает экономическую конкурентоспособность термического принципа в производстве магния. Однако эта разработка появилась до того, как в Китае значительно расширилось применение Пиджинг-процесса.

## 1.4. Производство титана

Существование титана впервые было признано в 1791 году Уильямом МакГреггом, английским священником и минералогом-любителем, обнаружившим окисел неизвестного элемента в местном ильменитном песке (Fe·TiO<sub>2</sub>). Аналогичное наблюдение было сделано в 1795 году немецким химиком Мартином Клапротом, который исследовал минеральный рутил (TiO<sub>2</sub>) и назвал элемент титаном по имени первых мифологических сыновей земли, титанов. Примесный образец титана был впервые выделен в 1825 году, но только в 1937 году металл был получен в значительном количестве, когда Кролл в Люксембурге осуществил реакцию TiCl<sub>4</sub> с расплавленным магнием в атмосфере аргона. Это открыло путь к промышленной эксплуатации титана со следующими основными особенностями этого технологического процесса.

1. Брикетирование TiO<sub>2</sub> с коксом и смолой и хлорирование при 800°C для ускорения реакции:  $TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO$ .
2. Очищение TiCl<sub>4</sub> посредством фракционной перегонки.
3. Восстановление TiCl<sub>4</sub> посредством расплавленного магния или натрия в атмосфере аргона; одна из реакций имеет вид:  $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$ .

Титан образуется в виде неочищенной губки по стенкам восстановительного резервуара и периодически удаляется. Губка, получаемая в результате реакции с магнием, должна очищаться путем выщелачивания разбавленной соляной кислоты HCl и/или дистилляции избыточного MgCl<sub>2</sub> и магния. Использование натрия обеспечивает преимущество, заключающееся в том, что выщелачивание ста-

новится более эффективным, и титановая губка гранулируется, в результате чего она легче утрамбовывается для последующего процесса плавления.

Минеральный рутил ( $TiO_2$ ) – это наиболее удобный источник титана. Он встречается главным образом в пляжных песках на побережье Австралии, Индии, Мексики и в устьях рек в Сьерра Леоне. Большая часть металлического титана добывается из рутила, хотя гораздо чаще встречающийся, но более сложный минеральный ильменит ( $FeO \cdot TiO_2$ ) станет основным источником в будущем. Ильменит имеется в ряде стран, но в особенности большие месторождения находятся в Китае и России. Интересно отметить, что около 93% мировой добычи титановых минералов перерабатывается в окись титана и составляет более 4,5 миллиона тонн в год. Это соединение используется в качестве белого пигмента в краске, в которой он заменил белый свинец, а также в производстве бумаги, полиграфической краски, керамики и пластмассы. На металлический титан в настоящее время приходится только около 3% добычи минералов.

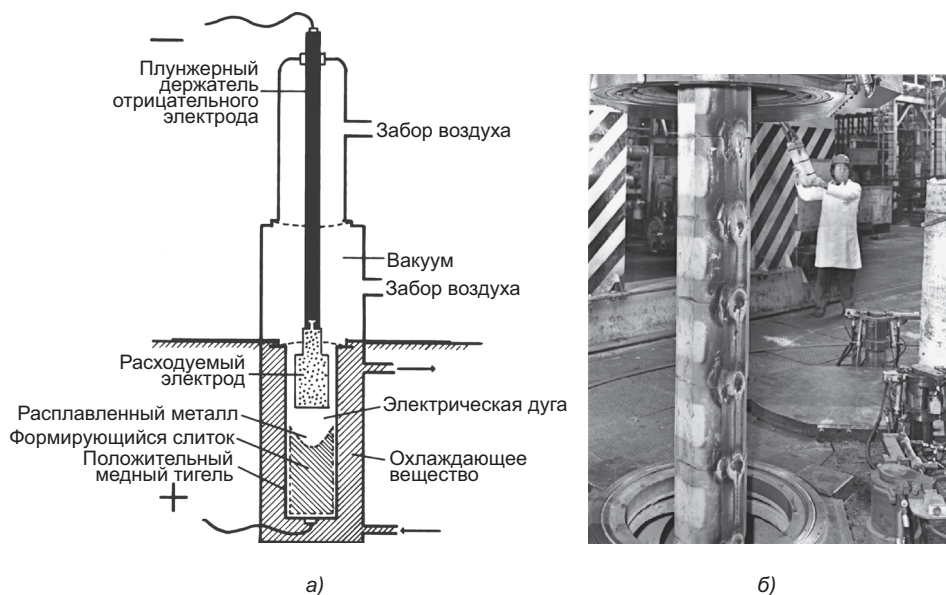
Контролирующим фактором в очистке титановой губки является высокая реактивность металла в отношении других элементов, прежде всего его склонность реагировать с кислородом, азотом, водородом и углеродом. Как видно из табл. 1.5, растворимость этих элементов внедрения в титане больше растворимости в других широко используемых металлах на несколько порядков. Поскольку весьма небольшие количества этих элементов отрицательно влияют на пластичность и вязкость титана, очевидно, что его невозможно расплавлять в воздухе или в обычном тигле, так как металл будет и поглощать газы, и реагировать с любым известным окислом или угольной футеровкой. Соответственно потребовалось разработать радикально новый метод плавки, в рамках которого было сконструировано то, что получило название дуговой печи с расходующим электродом (рис. 1.14а).

Плавка проводится в медном тигле, охлаждаемом изнутри циркулирующей водой или жидкой эвтектической смесью натрия-калия. Теплота генерируется дугой постоянного тока, возникающей между подлежащим плавке титановым электродом и исходной заготовкой из этого материала, содержащейся в тигле. Преимущество данного жидкого охлаждающего сплава заключается в том, что он не реагирует с титаном, в случае если электрическая дуга прожжет тигель, при этом вода и пар могут вызвать взрыв. Электрод обычно производится из сваренных блоков спрессованной титановой губки, в которую в порошковом виде включены легирующие элементы (рис. 1.14б). Вся конструкция вложена в резервуар,

**Таблица 1.5.** Растворимость O, N, C и H в титане, железе и алюминии при комнатной температуре (заимствовано из Morton, P.H., *The Contribution of Physical Metallurgy to Engineering Practice*, Rosenhein Centenary Conferences, the Royal Society, 1976)

Металл	Элемент внедрения			
	Кислород	Азот	Углерод	Водород
Титан	14,5 % по весу	~20% по весу	0,5% по весу	~100 частей на млн
Железо	~1 частей на млн	< 5 частей на млн	100 частей на млн	< 1 часть на млн
Алюминий	< 1 частей на млн	< 1 частей на млн	< 1 частей на млн	< 1 частей на млн





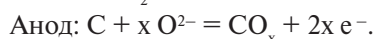
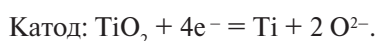
**Рис. 1.14.** Дуговая печь с расходуемым электродом для плавки и очистки титана (а); расходуемый электрод, изготовленный путем сваривания блоков спрессованной титановой губки (б) (с разрешения Т.В. Фартинга)

из которого может откачиваться воздух и в который может вводиться инертный газ, в частности аргон. Емкость печи увеличивается благодаря использованию выдвижного пода, при этом в настоящее время на такой печи на многих предприятиях получают слитки диаметром 700–1200 мм и весом 3–15 тонн. Для улучшения однородности слитков производится двойная и иногда тройная плавка.

Поскольку титановые сплавы используются для ответственных вращающихся компонентов газотурбинных двигателей, особое внимание уделяется ликвидации включений в отливках, которые могут служить в качестве зон для первичного формирования усталостных трещин в деталях, в частности, таких как кованые диски компрессора. Качество губки может быть улучшено, если прибегнуть к вакуумной перегонке; были также испытаны более дорогостоящие плавильные печи с холодным подом, обеспечивающие более продолжительные сроки выдержки расплавленного сплава и в результате этого дающие большую возможность растворения или удаления примесей. В этих печах плавка производится либо в условиях сильного вакуума с использованием электронных пушек в качестве источника теплоты, либо посредством плазменной горелки, работающей в контролируемой атмосфере.

В целом энергия, потребляемая при производстве чистой титановой губки, больше энергии, необходимой для производства любого другого распространенного металла в виде слитков (рис. 1.13). Она приблизительно на 70% больше, чем энергия, необходимая для извлечения равного веса алюминия, и в 14 раз больше энергии, необходимой для производства стали. Производство посредством карботермического или плазменного восстановления соединений титана, как пока-

зывает практика, является целесообразным в масштабах лаборатории, однако различные технические проблемы пока что мешают промышленному применению этих технологий. Аналогичным образом, добыча титана посредством электролиза солевого расплава почти безуспешно изучалась в течение многих лет, пока совсем недавно в Англии не было сделано неожиданное открытие. В результате этого был разработан новый процесс Фрея, Фартинга и Чена (FFC), который в настоящее время анализируется на предмет его промышленного применения. Этот процесс включает использование порошковых брикетов  $\text{TiO}_2$  в качестве катода и графита в качестве анода в ванне расплавленного  $\text{CaCl}_2$ . Благодаря тщательному подбору напряжения предпочтительной катодной реакцией является ионизация  $\text{O}_2$ , а не осаждение Ca. Фактические реакции выглядят так:



Ключевым фактором в этом процессе является то, что  $\text{TiO}_2$ , который обычно представляет собой изолятор, становится проводником, как только будет удалено небольшое количество  $\text{O}_2$  в начале электролиза. По мере течения реакции пористый порошок оксида превращается в высокочистую металлическую губку, которую можно расплавлять и легировать без необходимости дальнейшей очистки или использовать непосредственно для приготовления изделий порошковой металлургии. Преимущества FFC-процесса по сравнению с традиционным методом Кролла следующие: (i) все материалы электролизера –  $\text{TiO}_2$ , графит и  $\text{CaCl}_2$  относительно недороги, (ii) титановая губка производится быстрее и (iii) возможно непрерывное производство. Если производительность FFC-процесса можно будет в будущем увеличить, считается, что он обладает потенциалом для сокращения стоимости титана в два раза, что значительно изменит конкурентное положение этого металла по отношению, например, к нержавеющей стали.

## Дополнительная литература

- Ashby, M.F., On the engineering properties of materials, *Acta Metall.*, **37**, 1273, 1989
- Field III, F.R., Clark, J.P. and Ashby, M.F., Market drivers and process development in the 21<sup>st</sup> century, *MRS Bulletin*, September 2001, p. 716
- Bever, M.B., *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Pergamon Press, Oxford, England, 1986
- Altenpohl, D.G., *Aluminium: Technology, Applications and Environment*, The Aluminium Association Inc., Washington, D.C., USA and The Mineral, Metals & Materials Soc., Warrendale, Pa, USA, 1998
- Altenpohl, D.G., *Materials in World Perspective*, Springer-Verlag, Berlin, 1980
- Marder, J.M., Beryllium: alloying, thermomechanical processing, properties and applications, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Elsevier Ltd., Oxford, 506, 2001
- Hogg, P.J., The role of materials in creating a sustainable economy, *Mater. Tech. & Advanced Performance Materials*, **19**, 70, 2004
- Davis, J.R. Ed., Recycling technology, *ASM Specialty Handbook on Aluminium Alloys*, ASM International Materials Park, Ohio, USA, 47, 1993



- Gesing, A., Assuring the continued recycling of light metals in end-of-life vehicles: a global perspective, *JOM*, **56**, 18, Aug., 2004
- Stobart, P.D. (Ed.), *Centenary of the Hall and Heroult Processes 1886–1986*, International Primary Aluminium Institute, London, 1986
- West, E.G., Aluminium – the first 100 years, *Metals and Materials*, **20**, 124, 1986
- Grjotheim, K. and Kvante, H. (Eds), *Introduction to Aluminium Electrolysis*, 2<sup>nd</sup> Edn., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, 1993
- Welsh, B.J., Aluminium production paths in the new millennium, *JOM*, **51**, 24, May 1999
- Hunt Jr., W.H., The China Factor: Aluminium Industry Impact, *JOM*, **56**, 21, Sept., 2004
- Clow, B.B., History of primary magnesium since World War II, *Magnesium Technology 2002*, p. 3, Ed. H.I. Kaplan, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, USA, 2002
- Emley, E.F., *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, London, 1966
- Avedesian, M.M. and Baker, H., *ASM Specialty Handbook on Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1999
- Chen, G.Z., Fray, D.J. and Farthing, T.W., Direct electrochemical reduction of titanium oxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature*, **407**, 361, 2000
- Okura, Y., Titanium sponge technology, from Blenkinsop, P. A. et-al (Eds.), *Titanium 95: Science and Technology, Proc. 8<sup>th</sup> World Conf. on Titanium*, The Institute of Metals, London, 1427, 1995
- Farthing, T.W., The development of titanium alloys, *The Metallurgy of Light Alloys*, The Institute of Metallurgists, London, 9, 1983
- Froes, F.H., Tenth world titanium conference, *Mat. Tech. & Adv. Perf. Mat.*, **19**, 109, 2004