

Подписные индексы:

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

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ **5**
2017
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 5



Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 5. 2017

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

5 • 2017

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,25

Сдано в набор 15.09.2017 г. Подписано в печать 13.10.2017 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2017 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

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

<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

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

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

<http://www.kalvis.ru>

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Редакционная коллегия

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

Ананьев М.В. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

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

Грешиков Ф.В. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

Гундеров Д.В. — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

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

Денисов В.М. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

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

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

Залавутдинов Р.Х. — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

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

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

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

Мансуров З.А. — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

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

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

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

Никитин К.В. — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

Поляков П.В. — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

Псахье С. Г. — докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИПМ СО РАН, Томск

Рычков В.Н. — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черногоровка, Московская обл.

Ткачева О. Ю. — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

Хина Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

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

Штанский Д.В. — докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Louzguine D.V. — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

McCloskey J.W. — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral

and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology,

Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos»,

Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

Izvestiya vuzov

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

TSVETNAYA METALLURGIYA

5 • 2017

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
6 numbers per year

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

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

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

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

Editorial Staff

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

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

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

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10,25

Signed print 13.10.2017

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

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

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2017

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

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

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

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

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

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

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor

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

Editorial Board

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

Ananyev M.V. — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Belov N.A. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chekmarev A.M. — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Deev V.B. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Denisov V.M. — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Drobot D.V. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Grechnikov F.V. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

Gunderov D.V. — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

Ilyin A.A. — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

Khina B.B. — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Louzguine D.V. — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

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

Mansurov Z.A. — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

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

Medvedev A.S. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

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

Nemchinova N.V. — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

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

Oye H.A. — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

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

Psakhye S.G. — Dr. Sci., Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia

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

Rudolph Martin — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

Sadoway D. — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

Shtansky D.V. — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Sizyakov V.M. — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

Stopic Srecko — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

Straumal B.B. — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

Tkacheva O.Yu. — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Verhaege M. — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

Vof'dman G.M. — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Xanthopoulou G. — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

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

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

Zalavutdinov R.Kh. — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

Zinigrad M. — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.**
Выделение из продуктов обогащения россыпей шлихового золота методом магнитожидкостной сепарации
- 13 Бобоев И.Р., Стрижко Л.С.**
Влияние ультратонкого измельчения на технологические показатели автоклавного окисления упорного золото-медно-мышьяковистого флотоконцентрата

Металлургия цветных металлов

- 19 Самойлова О.В., Макровец Л.А., Михайлов Г.Г.**
Фазовые равновесия в жидком металле системы Cu–Al–Cr–O
- 28 Якорнов С.А., Паньшин А.М., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Ивакин Д.А.**
Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью
- 34 Серикбаева А.К., Жумашев К.Ж., Бердикулова Ф.А., Акильбекова Ш.К.**
Изучение фазовых превращений в системе «окисленная медная руда–сера»

Металлургия редких и благородных металлов

- 42 Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У.**
Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин

Литейное производство

- 50 Смирнов Е.Н., Смирнов А.Н., Куберский С.В., Смирнов О.Е.**
Влияние состояния рабочей поверхности разливочного колеса роторной МНЛЗ на качество металлопродукции

Обработка металлов давлением

- 60 Гречников Ф.В., Носова Е.А.**
Влияние состава и распределения дисперсных фаз при старении на штампуемость листов из сплава Д16

Металловедение и термическая обработка

- 69 Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б., Пастухов Э.А.**
Особенности структуры лигатурных сплавов Al–Hf–Sc

Коррозия и защита металлов

- 75 Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е.**
Сравнение склонности к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al₆Ca, Al₁Fe, Al₆Ca₁Fe и промышленного сплава АК12М2

Хроника

- 82 Юбилей Владимира Владимировича Кудинова**

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E.**
Magnetic fluid separation of alluvial gold from placer beneficiation products
- 13 Boboev I.R., Strizhko L.S.**
Ultrafine grinding effect on autoclave oxidation process performance for refractory gold-copper-arsenic flotation concentrate

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 19 Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G.**
Phase equilibria in Cu–Al–Cr–O system liquid metal
- 28 Yakornov S.A., Pan'shin A.M., Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A., Ivakin D.A.**
Thermodynamic analysis of zinc ferrite decomposition in electric arc furnace dust by lime
- 34 Serikbayeva A.K., Zhumashev K.Zh., Berdikulova F.A., Akilbekova Sh.K.**
Study of phase transformations in oxidized copper ore – sulfur system

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 42 Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U.**
Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnates containing trialkylamines

Foundry

- 50 Smyrnov Y.N., Smirnov A.N., Kuberskiy S.V., Smyrnov O.Y.**
Influence of rotary CCM casting wheel working surface condition on steel product quality

Pressure Treatment of Metals

- 60 Grechnikov F.V., Nosova E.A.**
Effect of dispersed phase composition and distribution after aging on formability of D16 aluminium alloy sheets

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 69 Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A.**
Structure peculiarities of Al–Hf–Sc master alloys

Corrosion and Metal Protection

- 75 Volkova O.V., Dub A.V., Rakoch A.G., Gladkova A.A., Samoshina M.E.**
Comparison of pitting corrosion tendency for castings made of Al₆Ca, Al₁Fe, Al₆Ca₁Fe experimental alloys and AK12M2 industrial alloy

Chronicle

- 82 Anniversary of Vladimir Vladimirovich Kudinov**

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ РОССЫПЕЙ ШЛИХОВОГО ЗОЛОТА МЕТОДОМ МАГНИТОЖИДКОСТНОЙ СЕПАРАЦИИ

© 2017 г. **С.И. Евдокимов, Т.Е. Герасименко**

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет) (СКГМИ (ГТУ)), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 29.03.17 г., доработана 21.04.17 г., подписана в печать 25.04.17 г.

Для выделения золота из продуктов обогащения россыпей рекомендуется процесс сепарации в ферромагнитной жидкости (ФМЖ). Процесс магнитожидкостной сепарации основан на появлении в ФМЖ дополнительной к гравитационной выталкивающей силе пондеромоторной силы неоднородного магнитного поля. В объеме среды разделения горизонтальная составляющая этой силы участвует в перемещении тел по эквипотенциальной поверхности поперек рабочей зоны – к стенкам сепарационной кюветы и в сторону центральной плоскости межполюсного зазора, а продольная составляющая – вдоль. С целью повышения технологических показателей процесса рекомендуется ограничить поперечные перемещения тел вертикальными перегородками, установленными в среде разделения вдоль межполюсного зазора сепаратора. Из результатов теоретического исследования движения частиц в рабочей зоне сепаратора следует, что влияние стенок проявляется в возникновении встречного направления движения частиц потока, который является причиной роста гидродинамической силы сопротивления и снижения скорости движения частиц. Показано, что при наличии вертикальных стенок уменьшение времени нахождения легкой фракции шлиха в рабочей зоне сепаратора способствует росту производительности процесса по исходному питанию и производительности по тяжелой фракции (извлечению золота в тяжелую фракцию). С использованием методов математического планирования эксперимента выполнены исследовательские испытания конкурирующих способов сепарации на искусственных смесях минералов и на тяжелых золотосодержащих шлихах, выделенных из песков россыпи. Доказано, что при переходе от сепарации в объеме ФМЖ к сепарации разработанным способом производительность аппарата увеличивается на 9 %, а извлечение золота в тяжелую фракцию – с 84,34 до 91,77 % за счет уменьшения потерь с легкой фракцией с 15,46 до 7,96 %. При снижении выхода тяжелой фракции на 11,6 отн.% получен материал, содержащий более 800 кг/т золота.

Ключевые слова: извлечение золота, магнитожидкостная сепарация, вертикальные перегородки, сравнительные испытания, повышение производительности.

Евдокимов С.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СКГМИ (ГТУ) (362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). Тел.: (8672) 407-334. E-mail: eva-ser@mail.ru.

Герасименко Т.Е. – канд. техн. наук, нач. отдела интеллектуальной собственности СКГМИ (ГТУ). Тел.: (8672) 407-164. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

Для цитирования: *Евдокимов С.И., Герасименко Т.Е.* Выделение из продуктов обогащения россыпей шлихового золота методом магнитожидкостной сепарации // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-4-12.

Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E.

Magnetic fluid separation of alluvial gold from placer beneficiation products

The process of separation in a ferrofluid is recommended for gold separation from placer beneficiation products. The process of magnetic fluid separation is based on the ponderomotive force of the inhomogeneous magnetic field appeared in ferrofluids in addition to the pushing gravity force. The horizontal component of this force in a separation medium participates in the movement of bodies along an equipotential surface across the working area – to the separation cell walls and towards the central plane of the pole gap, and the longitudinal component participates in the movement along the working area. In order to improve the technological parameters of the process, it is recommended to limit the transverse displacements of the bodies by vertical partitions installed in the separation medium along the separator pole gap. The theoretical study results regarding particle motion in the separator working area suggest that the wall effect is manifested in the appearance of a flow opposite to the direction of particle motion. This increases the hydrodynamic drag force and reduces the speed of particle movement. It is shown that the decrease in the time of light concentrate fraction presence in the separator working area with vertical walls promotes an increase in the productivity of the process with respect to the initial feed and heavy fraction productivity (gold extraction into the heavy fraction). The mathematical methods of experimental design were used to perform investigation tests of competing methods of separation on artificial mineral mixtures and heavy gold-bearing concentrates isolated from placer sands. It has been proved that the transition from ferrofluid volume separation to separation using the developed

method increases the unit productivity by 9 %, and the gold extraction into the heavy fraction from 84,34 to 91,77 % due to light fraction losses reduced from 15,46 to 7,96 %. Heavy fraction yield lowered by 11,6 rel.% made it possible to obtain a material containing over 800 kg per ton of gold.

Keywords: gold recovery, magnetic fluid separation, vertical partitions, comparative tests, increased productivity.

Evdokimov S.I. — Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of mineral processing of the North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University) (362021, Russia, Republic of North Ossetia — Alania, Vladikavkaz, Nikolaev str., 44). E-mail: eva-ser@mail.ru.

Gerasimenko T.E. — Cand. Sci. (Tech.), head of the Department of intellectual property of the North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University). E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

Citation: Evdokimov S.I., Gerasimenko T.E. Vydelenie iz produktov obogashcheniya rossypei shlikhovoogo zolota metodom magnitohidkostnoi separatsii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-4-12.

Введение

Для малых горных золотодобывающих предприятий стратегической линией является получение высоколиквидной товарной продукции в виде слитков лигатурного золота. Актуальность такого подхода определяется высокими затратами на транспортировку и металлургическую переработку концентратов с низким содержанием золота, расхождениями между поставщиком и переработчиком в определении их ценности, долговременностью и ненадежностью расчетов за поставленный металл, сравнительно низким извлечением золота.

Для выделения из продуктов обогащения россыпей природного сплава металлов (мас. %: Au — от 70 до 100, Ag — до 30) — шлихового золота, направляемого на плавку на месте его производства, достаточно широко применяют процесс сепарации в магнитной жидкости [1–4]. Ферромагнитные жидкости (феррофлюиды, ферроколлоиды) представляют собой коллоидные растворы магнитных частиц [5–9]. За счет этих частиц жидкости могут ощутимо взаимодействовать с внешним магнитным полем, не теряя при этом текучести и других свойств, присущих жидкости. Наиболее распространенный путь получения таких частиц — действие оснований на раствор смеси солей железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Образующиеся наночастицы кубической шпинели Fe_3O_4 (магнетита) после обработки стабилизатором переводят в жидкость-носитель.

Процесс магнитоидкостной сепарации (МЖ-сепарации) основан на появлении в ферромагнитной жидкости (ФМЖ) дополнительной к гравитационной ($f_{гр}$) объемной пондеромоторной силы неоднородного магнитного поля ($f_{мг}$) [10]:

$$f_{гр} + f_{мг} = \rho_0 g + \mu_0 (M \cdot \nabla) \cdot H = f_{\Sigma}, \quad (1)$$

где f_{Σ} — удельная выталкивающая сила, Н/м³; ρ_0 —

физическая плотность ФМЖ, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; μ_0 — магнитная восприимчивость вакуума, Гн/м; M — намагниченность ФМЖ, А/м; ∇H — градиент напряженности магнитного поля, А/м².

Намагничивание ФМЖ в неоднородном магнитном поле МЖ-сепаратора приводит к росту пондеромоторных сил ($f_{мг}$) и, как следствие, градиента давления в ФМЖ. Такое явление можно рассматривать как квазиутяжеление ФМЖ от физической (ρ_0) до эффективной ($\rho_{эф}$) плотности:

$$\rho_{эф} = f_{\Sigma}/g = \rho_0 + g^{-1} \mu_0 (M \cdot \nabla) \cdot H, \quad (2)$$

и, следовательно, разделение по плотности немагнитных тел (намагниченность которых мала по сравнению с намагниченностью ФМЖ) можно регулировать величиной градиента магнитного поля — например, за счет изменения тока в обмотке возбуждения электромагнита [11].

Теоретическая часть

Для разделения частиц по плотности по высоте рабочего зазора МЖ-сепаратора в направлении оси OY с помощью формы полюсных наконечников создают неоднородное магнитное поле. На тело, помещенное в квазиутяжеленную ФМЖ, действуют: пондеромоторная сила магнитного происхождения $F_{мг}$, выталкивающая немагнитное тело в область слабого поля; сила тяжести; сила Архимеда (F_A); сила сопротивления среды, обусловленная вязкостью ФМЖ. Причиной движения частиц в разделительном массопереносе при МЖ-сепарации, определяющей его результат, являются составляющие силы $F_{мг}$ — вертикальная, горизонтальная и продольная [12]. Величину погружения

(*h*) тела в среду разделения в направлении оси *OY* до поверхности, во всех точках которой плотность ФМЖ равна $\rho_{эф}$ (до эквипотенциальной поверхности выталкивающей силы), определяет результирующее действие силы F_A и вертикальной составляющей силы $F_{MГ}$: $F_A + F_{MГ}^{OY} = F_{\Sigma}$.

При условии $\rho_1 g V_1 < F_{\Sigma}$ и $\rho_2 g V_2 > F_{\Sigma}$ тела с индексами 1 и 2 погружаются в объем ФМЖ на разную глубину — h_1 и h_2 , причем $h_1 < h_2$.

В объеме ФМЖ горизонтальная составляющая ($F_{MГ}^r$) силы $F_{MГ}$ участвует в перемещении тел поперек рабочей зоны к стенкам сепарационной кюветы и в сторону центральной плоскости межполюсного зазора, а продольная составляющая ($F_{MГ}^n$) — вдоль зазора.

Поперечные перемещения тел снижают точность разделения по плотности и производительность процесса сепарации [12]. В работе с целью ограничения поперечных перемещений тел под действием $F_{MГ}^r$ в сепарационную кювету установили два пакета (с зазором) вертикальных перегородок, образовавших узкие рабочие зоны. Удаление

легкой фракции из рабочей зоны осуществляют с помощью пакета горизонтальных пластин (рис. 1).

Исследовано влияние вертикальной стенки на движение вдоль нее расположенной на расстоянии *l* частицы размером *R* ($R/l \ll 1$). Представим движение частицы в виде суперпозиции движения в направлении, параллельном стенке (вдоль оси *OY*), и движения в направлении, перпендикулярном к ней (вдоль оси *OX*).

Взаимодействие в системе жидкость—твердое заключается в том, что жидкость действует на частицу с силой Бернулли:

$$F_x = \frac{4}{3} \pi \rho_1 R^3 \left(\delta + \frac{1}{2} + \frac{3}{32} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{du_x}{dt} - \frac{2}{3} \pi \rho_1 R^3 \left(1 + \frac{3}{16} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{dv_x}{dt} + \frac{1}{8} \pi \rho_1 \frac{R^3}{y^3} \frac{d(u_x - v_x)}{dt} - \frac{3}{8} \pi \rho_1 (u_x - v_x)(u_y - v_y), \quad (3)$$

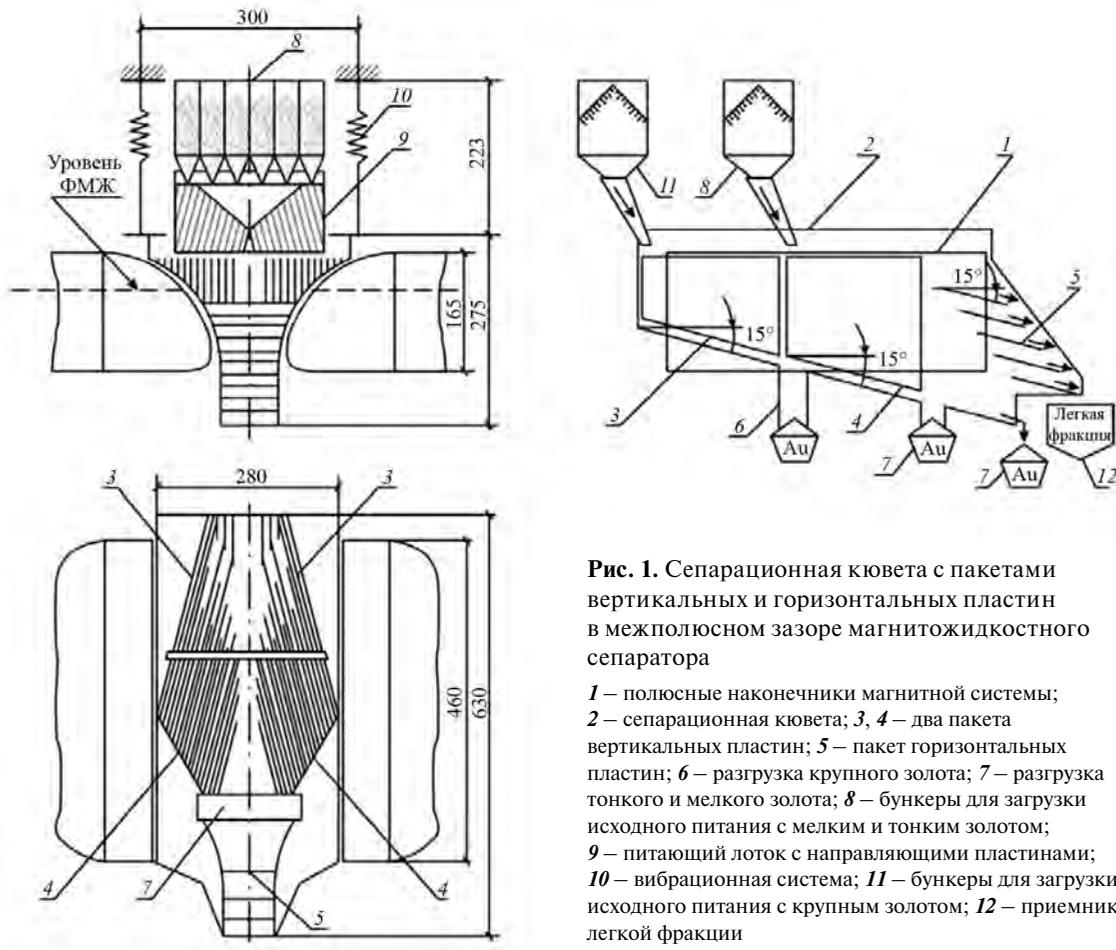


Рис. 1. Сепарационная кювета с пакетами вертикальных и горизонтальных пластин в межполюсном зазоре магнитожидкостного сепаратора

1 — полюсные наконечники магнитной системы; 2 — сепарационная кювета; 3, 4 — два пакета вертикальных пластин; 5 — пакет горизонтальных пластин; 6 — разгрузка крупного золота; 7 — разгрузка тонкого и мелкого золота; 8 — бункеры для загрузки исходного питания с мелким и тонким золотом; 9 — питающий лоток с направляющими пластинами; 10 — вибрационная система; 11 — бункеры для загрузки исходного питания с крупным золотом; 12 — приемник легкой фракции

$$\begin{aligned}
 F_y = & \frac{4}{3} \pi \rho_1 R^3 \left(\delta + \frac{1}{2} + \frac{3}{32} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{du_y}{dt} - \\
 & - \frac{2}{3} \pi \rho_1 R^3 \left(1 + \frac{3}{16} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{dv_y}{dt} + \\
 & + \frac{1}{4} \pi \rho_1 \frac{R^3}{y^3} \frac{d(u_y - v_y)}{dt} - \\
 & - \frac{3}{8} \pi \rho_1 \left[(u_y - v_y)^2 - \frac{1}{2} (u_x - v_x)^2 \right], \quad (4)
 \end{aligned}$$

определяемой подстановкой в уравнение Лагранжа

$$F_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E}{\partial u_i} \right) - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (5)$$

выражения для полной кинетической энергии системы (E) [13]. Здесь u_i, x_i — соответственно обобщенные скорость и координата частицы; ρ_1, ρ_2 — соответственно плотность жидкости и частицы; $\delta = \rho_2/\rho_1$; u_x, u_y — проекции скорости частицы $\vec{u}(t)$ в декартовой системе координат на соответствующие оси; v_x, v_y — проекции скорости жидкости $\vec{v}(t)$ на соответствующие оси; $dx/dt = u_x - v_x$ и $dy/dt = u_y - v_y$.

В жидкости с кинематической вязкостью ν из условия равенства компонентов силы Бернулли (3) и (4) силе сопротивления в гравитационном поле с ускорением \vec{g} :

$$\begin{aligned}
 \vec{F} = & \frac{4}{3} \pi \rho_1 R^3 (\delta - 1) \vec{g} + 6 \pi \rho_1 R \nu (\vec{u} - \vec{v}) + \\
 & + 6 \pi \rho_1 R^3 \sqrt{\frac{\nu}{\pi_0}} \int_0^t \frac{d}{d\tau} (\vec{u} - \vec{v}) \frac{d\tau}{\sqrt{t - \tau}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

запишем уравнение движения частицы:

$$\begin{aligned}
 \left(1 + b \frac{1}{16} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{du_x}{dt} = & b \frac{dv_x}{dt} \left(1 + \frac{1}{16} \frac{R^3}{y^3} \right) + \\
 + (v_x - u_x) + & \frac{c}{\sqrt{\pi_0}} \int_0^t \left[\frac{d}{d\tau} (v_x - u_x) / \sqrt{t - \tau} \right] d\tau + \\
 + b \frac{3}{16} \frac{R^3}{y^4} (v_x - u_x)(v_y - u_y), \quad (7) \\
 \left(1 + b \frac{1}{8} \frac{R^3}{y^3} \right) \frac{du_y}{dt} = & b \frac{dv_y}{dt} \left(1 + \frac{1}{8} \frac{R^3}{y^3} \right) + \\
 + a(v_y - u_y) + & \frac{c}{\sqrt{\pi_0}} \int_0^t \frac{d}{d\tau} (v_y - u_y) \frac{d\tau}{\sqrt{t - \tau}} dt + \\
 + b \frac{3}{16} \frac{R^3}{y^4} \left[(v_y - u_y)^2 - \frac{1}{2} (v_x - u_x)^2 \right] - & g \frac{\delta - 1}{\delta + 1/2}, \quad (8)
 \end{aligned}$$

где введены обозначения:

$$a = \frac{9\nu}{2R^2(\delta + 1/2)}; \quad b = \frac{3}{2(\delta + 1/2)}; \quad c = \frac{9\sqrt{\pi}}{2R(\delta + 1/2)}.$$

Из выражений (7) и (8) следует, что при переходе от движения частицы в свободной жидкости к движению вдоль стенки в выражение для гидродинамической силы необходимо ввести поправку $Z_{R,l} = (R/l)^3$. Физически наличие стенки проявляется в том, что осциллирующий режим движения частицы быстро переходит в установившийся. В пространстве, ограниченном стенками аппарата, движение частицы, вследствие замещения объемов, индуцирует встречный поток жидкости. По сравнению с одиночной частицей в безграничном пространстве, появление встречного направлению движения частиц потока является причиной роста гидродинамической силы сопротивления и снижения скорости движения частиц.

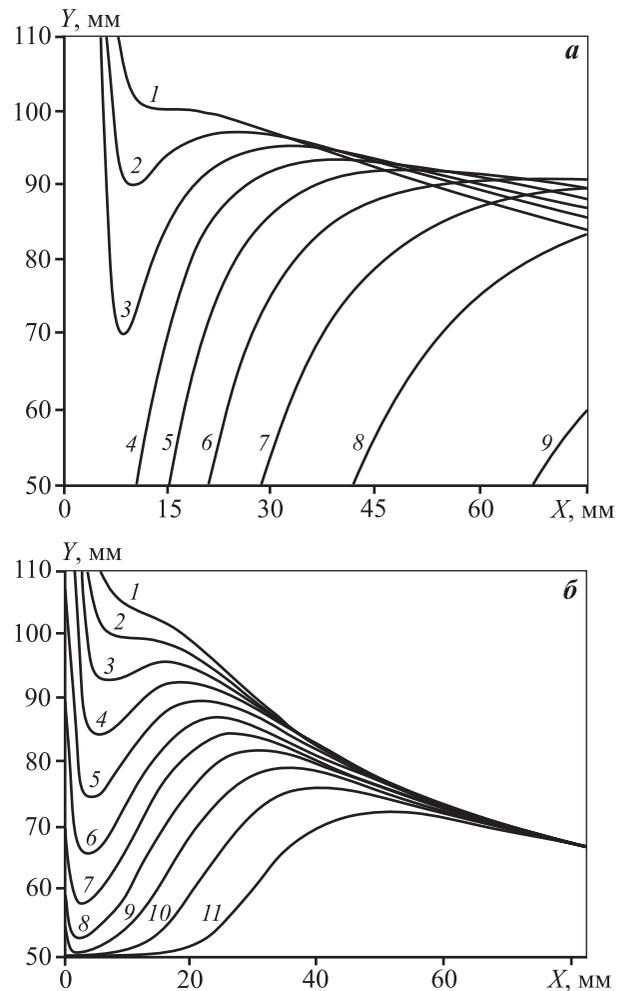


Рис. 2. Траектории движения при погружении частиц в объем ФМЖ (а) и в канал между вертикальными перегородками (б)

Из результатов расчета траекторий движения частиц в рабочей зоне МЖ-сепаратора следует, что падение частицы вдоль оси OY сменяется подъемом (см. рис. 2).

Гидравлическая крупность частиц увеличивается от кривой *I* к кривой *II*. При сепарации движение тел начинается с их погружения в ФМЖ ниже эквипотенциальной поверхности, которое сменяется подъемом на нее. При движении между вертикальными стенками время изменения направления вектора скорости частиц уменьшается. Следствием этого является рост производительности аппарата по исходному питанию (за счет уменьшения времени сепарации), повышение точности разделения и полноты извлечения золота: быстрое удаление легкой фракции из рабочей зоны позволяет перейти от сепарации в стесненных условиях к разделению в свободных условиях.

Разделение немагнитных частиц по плотности происходит с высокой точностью во всем объеме ФМЖ при условии $f_{\text{МГ}} = \mu_0(M \cdot V) \cdot H = \text{const}$, которое выполняется только в узких рабочих зонах МЖ-сепараторов [14, 15]

Оборудование и материалы

Магнитожидкостный сепаратор изготовлен на базе подвешенного электромагнита ПЭ-160 с полюсными наконечниками гиперболического профиля с межполюсным зазором размером 70×460 мм. На оси симметрии межполюсного зазора на участке высотой 100 мм напряженность магнитного поля изменяется по линейному закону и ее градиент отклоняется от постоянного значения на 3–5 %.

Получение ФМЖ состояло в том, что кристаллизацию наноразмерного магнетита осуществляли методом гетерогенной химической конденсации по Зигмонди с соблюдением правила Веймарна, а стабилизацию магнетита в керосине (типа ТС-1) вели методом G.J. Fleer и J. Lyklema, смешивая защищенные и незащищенные олеиновой кислотой равные объемы коллоидных растворов магнетита [16–21]. В опытах использовали ФМЖ для длительной работы в сильных градиентных магнитных полях со следующими параметрами: плотность $\rho_0 = 0,895$ г/см³, намагниченность насыщения $M_S = 10,0$ кА/м, динамическая вязкость $\eta = 0,00603$ Па·с, доля магнетита $\phi = 2,6$ об.%, поверхностное натяжение $\sigma = 23,5$ дин/см.

Исследовательские испытания МЖ-сепаратора выполнены на искусственной смеси минералов

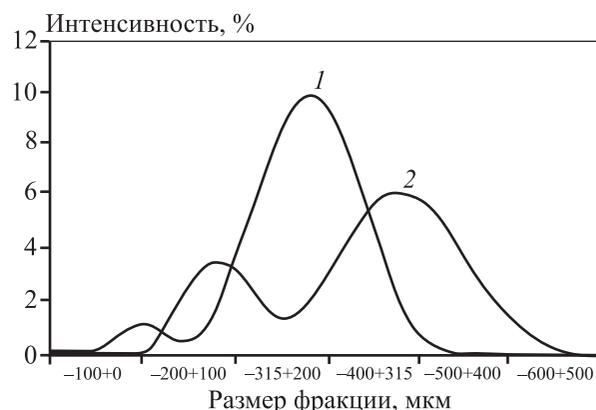


Рис. 3. Дифференциальные функции распределения по крупности галенита (*I*) и песков россыпи (*2*)

(рис. 3), составленной из мономинеральной фракции галенита и песков россыпи, сложенных серитизированными песчаниками и алевролитами, глинистыми сланцами и пиррофиллитом (содержание этих пород достигает 70 %), кварцем (25–30 %), полевыми шпатами (3–5 %), слюдой в виде серицита (2–3 %).

Объектом исследования были тяжелые шлихи, выделенные из россыпи золота долины р. Селемджа (ООО СА «Пилос и С», Амурская обл.). В шлихах золото содержится в виде весьма крупной фракции (+3,15 мм) — 1,0 %, крупной (–3,15+1,0 мм) — 11,5 %, средней (–1,0+0,315 мм) — 27,7 %, мелкой (–0,315+0,100 мм) — 53,7 %, весьма мелкой (–0,100+0,0315 мм) — 4,7 % и дисперсной фракции (–0,0315 мм) — 1,4 %. Золото представлено уплотненными пластинками, чешуйками, табличками. Золотины имеют гладкую поверхность желтого цвета со слабым красноватым оттенком, реже — мелкоямчатую, матовую. Проба колеблется от 870 до 935 ед. Магнетит и мартит составляют сильномагнитную фракцию шлиха, а ильменит — слабомагнитную, — их доля от всей массы шлиха ~60 %. В состав шлиха, кроме золота, входят галенит, самородные свинец и медь, касситерит, рутил, циркон, сфен, гранат, эпидот, пирит, сидерит, монацит.

Содержание золота в продуктах обогащения определяли пробирным анализом.

Результаты эксперимента и их обсуждение

С целью выяснения одновременного влияния удельной производительности по исходному питанию (X_1 , кг/ч на 1 см² площади межполюсного

зазора) и виброскорости сепарационной камеры с ФМЖ (X_2 , мм/с, измеряли прибором ИШВ-1) на функцию отклика (Y , %, — критерий Ханкока, рассчитываемый по разнице между извлечением свинца в тяжелую фракцию (ϵ_{Pb}) и ее выходом (γ): $Y = \epsilon_{Pb} - \gamma$), на искусственной свинецсодержащей смеси минералов реализован план полного факторного эксперимента с нулевыми уровнями $X_{10} = 0,06$, $X_{20} = 3,0$ и интервалами варьирования $\Delta X_1 = 0,012$ и $\Delta X_2 = 0,6$. Обработка результатов эксперимента показала, что коэффициент взаимодействия превышает коэффициенты факторов, а коэффициент свободного члена превышает результат «нулевого» опыта. Для описания процесса полиномом 2-й степени первоначальный эксперимент дополнен опытами с варьированием факторов на трех уровнях.

После обработки данных эксперимента получена модель процесса в кодовых переменных:

$$Y = 67,811 + 1,830X_1 + 11,947X_2 + 6,457X_1^2 - 15,333X_2^2 + 12,303X_1X_2, \quad (9)$$

приведение которой к каноническому виду показывает, что поверхность отклика представляет собой гиперболический параболоид, имеющий в точке ($X_{1s} = -0,371$, $X_{2s} = 0,240$) минимакс. В экстремальной точке с координатами в натуральных значениях факторов $X_1 = 0,0555$ кг/(ч·см²) и $X_2 = 3,1$ мм/с при выходе тяжелой фракции 15,14 % в нее извлекается 84,05 % Pb при содержании 77,72 % Pb.

С целью определения технологических показате-

телей, получаемых при МЖ-сепарации в плоских вертикальных каналах, реализован двухфакторный двухуровневый эксперимент, в котором независимыми переменными выбраны удельная производительность по исходному питанию — X_1 , кг/(ч·см²) — и расстояние между двумя соседними вертикальными перегородками — X_2 , мм/с. Постоянными условиями опытов были продольный угол наклона сепарационной кюветы (5°) и виброскорость сепарационной камеры с ФМЖ (3,1 мм/с). Рандомизация заключалась в случайном выборе очередности постановки опытов. Результаты МЖ-сепарации искусственной смеси минералов приведены в табл. 1. Каждый результат является средним из 3 определений.

Уравнение аппроксимирующего полинома имеет вид

$$Y = 80,44 - 3,380X_1 - 4,7775X_2 - 6,544X_1^2 - 4,438X_2^2 - 6,903X_1X_2. \quad (10)$$

Канонический анализ уравнения (10) показал, что поверхность отклика представляет собой эллиптический параболоид с максимумом в центре поверхности при значениях независимых переменных $X_1 = 0,0606$ кг/(ч·см²) и $X_2 = 6,1$ мм, при которых извлечение Pb в тяжелую фракцию составляет 98,69 % при выходе 16,97 % и содержании 81,42 % Pb.

В табл. 2 приведены результаты сравнительных испытаний конкурирующих способов МЖ-сепарации на золотосодержащем шлихе. Предварительно из материала шлиха с применением двух-

Таблица 1
Матрица планирования и результаты опытов

№ опыта	Факторы				Средний результат серии из 3 опытов			Параметр оптимизации, %
	в кодированной форме		в натуральных единицах		Выход тяжелой фракции, %	Содержание Pb, %	Извлечение Pb, %	
	X_1	X_2	X_1	X_2				
1	+1	+1	0,072	8,5	18,66	54,09	72,09	53,43
2	-1	+1	0,048	8,5	17,40	74,14	92,14	74,74
3	+1	-1	0,072	5,5	17,31	76,12	94,12	76,81
4	-1	-1	0,048	5,5	17,59	70,10	88,10	70,51
5	+1	0	0,072	7,0	17,65	69,08	87,08	69,43
6	-1	0	0,048	7,0	17,40	74,10	92,10	74,70
7	0	+1	0,06	8,5	17,65	69,07	87,07	69,42
8	0	-1	0,06	5,5	17,22	78,14	96,14	78,92
9	0	0	0,06	7,0	16,97	80,07	98,07	81,10

Таблица 2

Результаты магнитожидкостной сепарации золотосодержащего шлиха

№ п/п	Наименование продукта	Выход продукта, %	Содержание Au, кг/т	Извлечение Au, %
Магнитожидкостная сепарация в объеме ФМЖ				
1	Тяжелая фракция	8,51	700,70	84,34
2	Легкая фракция	63,72	17,15	15,46
3	Магнитная фракция	27,77	0,51	0,20
4	Исходный шлик	100,0	70,70	100,0
Магнитожидкостная сепарация в плоских вертикальных каналах				
1	Тяжелая фракция	7,52	870,90	91,77
2	Легкая фракция	51,46	11,04	7,96
3	Магнитная фракция	41,02	0,47	0,27
4	Исходный шлик	100,0	71,40	100,0

валкового магнитного сепаратора конструкции ООО «НПП ГЕОС» (г. Владикавказ) [2—4] была выделена магнитная фракция в виде сильно- и слабомагнитных минералов.

Потери металла с легкой фракцией МЖ-сепарации связаны с его «физически упорными» трудно извлекаемыми формами — мелким и тонким золотом в виде тончайших пластинок с рваными краями, чешуек и дендритов с меньшей, по сравнению с золотом комковидной морфологии, плотностью. При переходе от МЖ-сепарации в объеме ФМЖ к сепарации разработанным способом извлечение золота в тяжелую фракцию увеличивается с 84,34 до 91,77 % за счет снижения потерь с легкой фракцией с 15,46 до 7,96 %. Получен материал, содержащий более 800 кг/т золота, что позволяет на месте в условиях предприятия переплавить его на слиток сплава Доре — высоколиквидную товарную продукцию. Извлечение золота при плавке >99,8 %.

Заключение

Золото из шлихов на месте их производства может быть извлечено в продукт, соответствующий требованиям аффинажа, методом магнитожидкостной сепарации. При переходе от магнитожидкостной сепарации в объеме квазитужеленной внешним неоднородным магнитным полем ферромагнитной жидкости к сепарации в плоских вертикальных каналах изменяется закономерность движения материала в рабочей зоне. При извлечении золота из узких каналов увеличивается скорость удаления легкой фракции из рабочей зоны аппарата, что является причиной роста его производительности по тяжелой фракции (~9 %)

и извлечения в нее золота (на 7,43 абс.%). Уменьшение выхода тяжелой фракции (на 11,6 отн.%) обеспечивает снижение эксплуатационных транспортных затрат.

Литература

1. *Калаева С.З.* Направленное изменение свойств минералов и пород техногенных месторождений для получения магнитных жидкостей, обеспечивающих решение инженерных задач добычи и переработки полезных ископаемых: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Тула: Тульский гос. ун-т, 2015.
2. *Солоденко А.А.* Развитие теории и практики переработки золотосодержащего сырья комбинированными методами обогащения: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Владикавказ: СКГМИ (ГТУ), 2016.
3. *Паньшин А.М., Евдокимов С.И., Артемов С.В.* Магнито-жидкостная сепарация золотосодержащих продуктов в вибрационном поле // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2009. No. 6. С. 7—15.
4. *Паньшин А.М., Евдокимов С.И.* Применение метода магнитно-жидкостной сепарации при обогащении золотосодержащих россыпей // Горн. журн. 2010. No. 1. С. 75—77.
5. *Ghazanfari M.R., Kashefi M., Jaafari M.R.* Modeling and optimization of effective parameters on the size of synthesized Fe₃O₄ superparamagnetic nanoparticles by coprecipitation technique using response surface methodology // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 405. P. 88—96.
6. *Kishimoto M., Miyamoto R., Oda T., Yavagihara H., Ohkohchi N., Kita E.* Magnetic fluid with high dispersion and heating performance using nano-sized Fe₃O₄ platelets // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 398. P. 200—204.

7. *Sakellari D., Mathioudaki S., Kalpaxisou Z., Simeonidis K., Angelakeris M.* Exploring multifunctional potential of commercial ferrofluids by magnetic particle hyperthermia // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 380. P. 360—364.
8. *Bahiraei M., Hangi M.* Flow and heat transfer characteristics of magnetic nanofluids: A review // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 374. P. 125—138.
9. *Evdokimov S.I., Evdokimov V.S.* Synthesis of a stable magnetite (magnetic fluid) colloid solution // 5th Global Conf. on Materials Science and Engineering. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 164. P. 4—12.
10. *Пиеничников А.Ф., Буркова Е.Н.* О силах, действующих на постоянный магнит, помещенный в прямоугольную полость с магнитной жидкостью // *Вычисл. механика сплошных сред.* 2014. Т. 7. No. 1. С. 5—14.
11. *Казаков Ю.Б., Страдомский Ю.И., Филиппов В.А.* Моделирование и исследование электротехнической системы регулируемой сепарации немагнитных материалов с использованием нанодисперсных магнитных жидкостей // *Вестн. Ивановского гос. энерг. ун-та.* 2011. Вып. 2. С. 1—4.
12. *Евтушенко М.Б., Вигдергауз В.Е.* Извлечение мелкого золота магнитогравитационной сепарацией в тонком слое // *Горн. журн.* 2002. No. 8. С. 80—82.
13. *Протодьяконов И.О., Люблинская И.Е., Рыжков А.Е.* Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость—твердое тело. Л.: Химия, 1987.
14. *Страдомский Ю.И., Филиппов В.А.* Анализ геометрии рабочего зазора магнитожидкостного сепаратора // *Сб. науч. тр. 16-й Междунар. Плесской науч. конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям (сент. 2014 г.) / Под общ. ред. Ю.Б. Казакова.* Плес, Иваново: ООО «ПресСто», 2014. С. 411—416.
15. *Перминов С.М., Перминова А.С.* Разработка нового способа формирования высокоградиентных магнитных полей в рабочих зазорах магнитожидкостных герметизаторов // *Вестн. Ивановского гос. энерг. ун-та.* 2013. Вып. 6. С. 56—59.
16. *Евдокимов С.И., Солоденко А.А.* Теория получения магнитных жидкостей и движения минеральных частиц в сепараторах отклоняющего типа // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2006. No. 4. С. 28—34.
17. *Арефьев И.М., Лебедев А.В.* Оценка максимального размера частиц в магнитных жидкостях // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. No. 2. С. 252—256.
18. *Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В., Радионов А.В., Ефремов Д.В.* Магнитная жидкость для работы в сильных градиентных полях // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. No. 2. С. 197—207.
19. *Laurent S., Dutz S., Hateli U.O., Mahmoudi M.* Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 166. No. 1-2. P. 8—23.
20. *Rajput S., Pittman Jr.C.U., Mohan D.* Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 468. P. 334—346.
21. *Drozдов A.S., Ivanovski V., Avnir D., Vinogradov V.V.* A universal magnetic ferrofluid-inanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 468. P. 307—312.

References

1. *Kalaeva S.Z.* Napravlennoe izmenenie svoystv mineralov i porod tekhnogennykh mestorozhdenii dlya polucheniya magnitnykh zhidkостей, obespechivayushchikh reshenie inzhenernykh zadach dobychi i pererabotki poleznykh iskopaemykh [Directed change of properties of minerals and technogenic deposits of rocks for magnetic fluids, providing the solution of engineering problems of extraction and processing of minerals]: Abstract of the dissertation of PhD (Tech.). Tula: TulGU, 2015.
2. *Solodenko A.A.* Razvitie teorii i praktiki pererabotki zolotosoderzhashchego syr'ya kombinirovannymi metodami obogashcheniya [Development of theory and practice of processing of gold-bearing raw materials by combined methods of enrichment]: Abstract of the dissertation of PhD (Tech.). Vladikavkaz: SKGMI (GTU), 2016.
3. *Pan'shin A.M., Evdokimov S.I., Artemov S.V.* Magnitozhidkostnaya separatsiya zolotosoderzhashchikh produktov v vibratsionnom pole [Magneto-liquid separation of gold-containing products in the vibrational field]. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2009. No 6. P. 7—15.
4. *Pan'shin A.M., Evdokimov S.I.* Primenenie metoda magnitno-zhidkostnoi separatsii pri obogashchenii zolotosoderzhashchikh rossypei [Application of magnetic liquid separation in the beneficiation of gold placer]. *Gornyi zhurnal.* 2010. No. 1. P. 75—77.
5. *Ghazanfari M.R., Kashefi M., Jaafari M.R.* Modeling and optimization of effective parameters on the size of synthesized Fe₃O₄ superparamagnetic nanoparticles by coprecipitation technique using response surface methodology. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. Vol. 405. P. 88—6.
6. *Kishimoto M., Miyamoto R., Oda T., Yavagihara H., Ohkohchi N., Kita E.* Magnetic fluid with high dispersion and heating performance using nano-sized Fe₃O₄ platelets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. Vol. 398. P. 200—204.
7. *Sakellari D., Mathioudaki S., Kalpaxisou Z., Simeonidis K., Angelakeris M.* Exploring multifunctional potential of

- commercial ferrofluids by magnetic particle hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 380. P. 360—364.
8. Bahiraei M., Hangi M. Flow and heat transfer characteristics of magnetic nanofluids: A review. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 374. P. 125—138.
 9. Evdokimov S.I., Evdokimov V.S. Synthesis of a stable magnetite (magnetic fluid) colloid solution. In: *5th Global Conf. on Materials Science and Engineering. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Vol. 164. P. 4—12.
 10. Pshenichnikov A.F., Burkova E.N. O silakh, deistvuyushchikh na postoyanniy magnit, pomeshchennyi v pryamougol'nyuyu polost' s magnitnoi zhidkost'yu [On the forces acting on a permanent magnet, placed in a rectangular cavity with a magnetic fluid]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred.* 2014. Vol. 7. No. 1. P. 5—14.
 11. Kazakov Yu.B., Stradomskii Yu.I., Filippov V.A. Modelirovanie i issledovanie elektrotekhnicheskoi sistemy reguliruemoi separatsii nemagnitnykh materialov s ispol'zovaniem nanodispersnykh magnitnykh zhidkosti [Modeling and research of the electro-technical system for controlled separation of non-magnetic materials using nanodispersed magnetic fluids]. *Vestnik Ivanovskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta.* 2011. Iss. 2. P. 1—4.
 12. Evtushenko M.B., Vigdergauz V.E. Izvlechenie melkogo zolota magnetogravitatsionnoi separatsiei v tonkom sloe [Extraction of fine gold by magnetogravitational separation in a thin layer]. *Gornyi zhurnal.* 2002. No. 8. P. 80—82.
 13. Protod'yakonov I.O., Lyublinskaya I.E., Ryzhkov A.E. Gidrodinamika i massoobmen v dispersnykh sistemakh zhidkost'—tverdoe telo [Hydrodynamics and mass transfer in liquid-solid disperse systems]. Leningrad: Khimiya, 1987.
 14. Stradomskii Yu.I., Filippov V.A. Analiz geometrii rabochego zazora magnitozhidkostnogo separatora [Analysis of the working gap geometry of the magneto-liquid separator]. In: *Sbornik nauchnykh trudov 16 Mezhdunarodnoi Plesskoi nauchnoi konferentsii po nanodispersnym magnitnym zhidkostyam [A collection of scientific papers of the intern. scientific conf. on nanodispersed magnetic fluids]*. Ed. Yu.B. Kazakov. Ivanovo: LLC «PresSto», 2014. P. 411—416.
 15. Perminov S.M., Perminova A.S. Razrabotka novogo spsobu formirovaniya vysokogradientnykh magnitnykh polei v rabochikh zazorakh magnitozhidkostnykh germetizatorov [Development of a new method for the formation of high-gradient magnetic fields in working gaps of magneto-liquid sealers]. *Vestnik Ivanovskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta.* 2013. Iss. 6. P. 56—59.
 16. Evdokimov S.I., Solodenko A.A. Teoriya polucheniya magnitnykh zhidkosti i dvizheniya mineral'nykh chastits v separatorakh otklonyayushchego tipa [The theory of obtaining magnetic fluids and the motion of mineral particles in deflecting type separators]. *Izvestiya. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2006. No. 4. P. 28—34.
 17. Aref'ev I.M., Lebedev A.V. Otsenka maksimal'nogo razmera chastits v magnitnykh zhidkostyakh [Estimation of the maximum particle size in magnetic liquids]. *Kolloidnyi zhurnal.* 2016. Vol. 78. No. 2. P. 252—256.
 18. Pshenichnikov A.F., Lebedev A.V., Radionov A.V., Efreimov D.V. Magnitnaya zhidkost' dlya raboty v sil'nykh gradientnykh polyakh [Magnetic fluid for work in strong gradient fields]. *Kolloidnyi zhurnal.* 2015. Vol. 77. No. 2. P. 197—207.
 19. Laurent S., Dutz S., Hateli U.O., Mahmoudi M. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 166. No. 1-2. P. 8-23.
 20. Rajput S., Pittman Jr.C.U., Mohan D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 468. P. 334—346.
 21. Drozdov A.S., Ivanovski V., Avnir D., Vinogradov V.V. A universal magnetic ferrofluid-inanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. Vol. 468. P. 307—312.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УПОРНОГО ЗОЛОТО-МЕДНО-МЫШЬЯКОВИСТОГО ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА

© 2017 г. И.Р. Бобоев, Л.С. Стрижко

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 24.11.16 г., доработана 21.06.17 г., подписана в печать 23.06.17 г.

Представлены результаты исследований по вещественному составу упорного золото-медно-мышьяковистого концентрата. Установлено, что по характеру вкрапленности в минеральные компоненты золото в изучаемом флотоконцентрате ассоциируется в большей степени с сульфидами и менее – с гидроксидами железа. Полученные данные свидетельствуют о том, что золото преимущественно мелкое. Предложена технологическая схема переработки исследуемого флотоконцентрата, которая включает следующие стадии: сверхтонкое измельчение, автоклавное окисление, щелочная атмосферная обработка кека автоклавного окисления с последующим сорбционным цианированием. Изучено влияние крупности исходного флотоконцентрата на поведение компонентов в процессе автоклавного окисления. Исследования этого процесса проведены с раствором серной кислоты концентрацией 50 г/л при соотношении Ж : Т = 2 : 1, давлении кислорода 0,8–1,0 МПа и температуре 95 ± 10 °С. Определена оптимальная продолжительность процесса автоклавного окисления, которая составляет 4 ч. Высокие показатели достигнуты при предварительном ультратонком измельчении флотоконцентрата до крупности –0,020 мм (85 %). Щелочную атмосферную обработку твердого кека автоклавного окисления осуществляли при следующих условиях: отношение Ж : Т = 3 : 1, загрузка СаО – 100 г/кг, температура – 95 °С, продолжительность – 2 ч. Сорбционное выщелачивание твердого остатка автоклавного окисления проводили в течение 8 ч при отношении Ж : Т = 3 : 1, рН = 9,5–11,0, концентрации NaCN – 1 г/л, загрузке угля – 5 об.%. Установлено, что максимальное извлечение золота по данной технологии достигает 96 %.

Ключевые слова: золото, медь, мышьяк, упорные флотоконцентраты, автоклавное окисление, щелочная атмосферная обработка, цианирование, извлечение.

Бобоев И.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: bobev-i@mail.ru.

Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, проф. E-mail: sls_2007.47@mail.ru.

Для цитирования: Бобоев И.Р., Стрижко Л.С. Влияние ультратонкого измельчения на технологические показатели автоклавного окисления упорного золото-медно-мышьяковистого флотоконцентрата // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-13-18.

Boboev I.R., Strizhko L.S.

Ultrafine grinding effect on autoclave oxidation process performance for refractory gold-copper-arsenic flotation concentrate

The article presents the results of material composition studies of a refractory gold-copper-arsenic concentrate. The nature of gold dissemination in the mineral components of the studied flotation concentrate shows that gold is more associated with sulfides and less with iron hydroxides. The results obtained indicate that gold is predominantly small. The process flow scheme is offered for processing of the studied flotation concentrate. It includes the following operations: ultrafine grinding, autoclave oxidation, alkaline atmospheric treatment of autoclave oxidation cake with subsequent sorption cyanidation. The effect of feed size on the behavior of components in autoclave oxidation was studied. This process was investigated using a sulfuric acid solution with a concentration of 50 g/l at the L : S = 2 : 1 ratio, oxygen pressure of 0,8–1,0 MPa, and temperature of 95 ± 10 °С. It was found that the optimal duration of autoclave oxidation is 4 h. High performance was reached when the flotation concentrate was subjected to preliminary ultrafine grinding to –0,020 mm (85 %) Alkaline atmospheric treatment of the solid cake was carried out under the following conditions: L : S = 3 : 1 ratio, CaO feed – 100 g/kg, temperature – 95 °С, duration – 2 h. Fixed residue of autoclave oxidation was subjected to CIL for 8 h at the ratio of L : S = 3 : 1, рН = 9,5–11,0, NaCN concentration – 1 g/l, coal feed – 5 vol.%. It was found that this technology provides up to 96 % gold recovery.

Keywords: gold, copper, arsenic, refractory flotation concentrates, autoclave oxidation, atmospheric alkaline treatment, cyanidation; recovery.

Boboev I.R. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of non-ferrous metals, National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: bobev-i@mail.ru.

Strizhko L.S. — Dr. Sci. (Tech.), prof. E-mail: sls_2007.47@mail.ru.

Citation: Boboev I.R., Strizhko L.S. Vliyanie ul'tratonkogo izmel'cheniya na tekhnologicheskie pokazateli avtoklavного окислениа упорного золото-медно-мышьяковистого флотоконцентра. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-13-18.

Введение

Сульфидные руды Таррорского месторождения — упорные богатые золото-медно-мышьяковистые весьма сложного вещественного состава. Переработка данной руды на базе таджикско-китайского золоторудного комбината (СП «Зарафшон»), в зависимости от вещественного состава и физико-химических свойств, осуществляется по комбинированной обогатительно-гидрометаллургической схеме. Руда измельчается и подвергается флотации с получением коллективного золото-медно-мышьяковистого концентрата. Концентраты с содержанием золота 40–85 г/т вывозятся на переработку в Казахстан. Хвосты флотации перерабатываются на базе золотоизвлекательной фабрики по технологии аммиачного цианирования с целью извлечения золота.

С учетом изложенного сотрудниками НИТУ «МИСиС» велись исследования по разработке рентабельной технологии переработки флотоконцентрата названного месторождения. Опробовано тиомочевинное выщелачивание (извлечение Au — 62 %), окислительный (и сульфидирующий [1, 2]) обжиг-цианирование (или аммиачное цианирование) (Au — 74 %) [3,4]. Основные причины, по которым эти технологии не были приняты к внедрению, — это экономическая и экологическая составляющие.

Как показали предварительные исследования, наиболее рентабельной является технология автоклавного окисления [5–10] с предварительным сверхтонким измельчением.

Цель работы — исследование и разработка технологии извлечения золота и меди из упорного золото-медно-мышьяковистого флотоконцентрата Таррорского месторождения с применением ультратонкого измельчения.

Методика исследований

Исследование вещественного состава. Минеральный состав изучен оптическим методом на установке «AXIO Imager A1/M1» (Германия). Эле-

ментный рентгеноспектральный микроанализ выполнен с помощью электронно-зондового аналитического комплекса «Superprobe-8100» (Jeol, Япония), минералогический анализ минералов — с использованием системы «MLA 650» (FEI Company, Германия), рентгенофазовый анализ — на установке «ARL 9900 Workstation IP3600» (Япония). Фазовый анализ проведен по методике «Иргиредмет» [11–13].

Химический анализ на содержание золота осуществлен на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP-OES, с применением атомно-абсорбционного спектрофотометра AA-7000 (Япония) и пробирным методом.

Предлагаемая технологическая схема. Технологическая схема включает в себя сверхтонкое измельчение флотоконцентрата с последующим автоклавным окислением с целью перевода меди в раствор, окисление сульфидов и вскрытие тонкодисперсного золота [14–18].

Кек автоклавного окисления предлагается подвергать предварительной щелочной атмосферной обработке с целью перевода оставшейся части сульфидов в инертную форму, не влияющую на кинетику последующего процесса цианирования и не взаимодействующую с цианидом [18–22].

После щелочной атмосферной обработки пульпа направляется в процесс сорбционного выщелачивания.

Сверхтонкое измельчение. Измельчение концентрата проводили в лабораторной бисерной мельнице PE-075. Крупность определяли на лазерном анализаторе частиц «Mastersizer 2000 E» (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Автоклавное окисление флотоконцентрата исследовали в реакторе с рабочим объемом 3 дм³. Навеску концентрата смешивали с раствором серной кислоты с концентрацией 50 г/л до соотношения Ж : Т = 2 : 1, загружали в реактор, нагревали до заданной температуры при перемешивании, после чего открывали вентиль подачи кислорода. Давление кислорода в автоклаве поддерживалось

0,8–1,0 МПа. Температура опытов составляла $t = 95 \pm 10$ °С.

После проведения выщелачивания полученную пульпу фильтровали, промывали водой и высушивали при $t = 60 \pm 80$ °С.

В фильтрате автоклавного окисления определяли концентрации кислоты, меди, железа и мышьяка, в кеках — остаточное содержание меди, железа, мышьяка и сульфидной серы.

Предварительная обработка кека автоклавного окисления. Атмосферную обработку проводили при отношении Ж : Т = 3 : 1, $t = 95$ °С, $\tau = 2$ ч.

Щелочную атмосферную обработку выполняли при отношении Ж : Т = 3 : 1, загрузке СаО — 100 г на 1 кг кека автоклавного окисления, $t = 95$ °С, $\tau = 2$ ч.

Сорбционное цианирование. Прямое сорбционное цианирование осуществляли при отношении Ж : Т = 3 : 1, рН = 9,5–11,0, NaCN — 1 г/л, загрузке угля — 5 об.%, продолжительности 8 ч.

Результаты и их обсуждение

Таррорский флотационный концентрат представляет собой сульфидный золото-медно-мышьяковистый продукт. Ценными компонентами флотоконцентрата являются медь и золото (табл. 1).

Основные рудные минералы флотоконцентрата — пирит, халькопирит и арсенопирит.

Характер вкрапленности золота в минеральные компоненты концентрата показывает, что золото ассоциируется в большей степени с сульфидами, в меньшей — с гидроксидами железа (табл. 2).

Изучено распределение золота и других компо-

Таблица 1

Химический состав концентрата

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Cu	3,9	TiO ₂	0,19
Fe	20,99	MnO	0,08
As	7,22	P ₂ O ₅	0,14
S	17,11	CO ₂	16,28
CaO	12,14	Щелочные металлы	0,74
MgO	5,57	Au, г/т	51,40
SiO ₂	6,10	Ag, г/т	125,48
Al ₂ O ₃	1,87		

Таблица 2

Фазовый анализ флотационного концентрата

Форма нахождения золота	Распределение, %
Свободное	32
В сростках с сульфидами	7,4
В гидроксидах железа	5,6
Тонковкрапленное в сульфидах	53,5
В кварце и в минералах, нерастворимых в кислотах	1,5

Таблица 3

Гранулометрический состав и распределение металлов по классам крупности концентрата

Класс крупности, мм	Выход, %	Распределение металлов, %			
		Au	Ag	Cu	As
+0,20	4,16	2,90	3,06	3,15	2,82
–0,20 + 0,10	12,67	9,28	10,74	9,00	8,65
–0,10 + 0,074	15,34	8,51	13,66	14,61	13,46
–0,074 + 0,063	8,39	7,20	6,91	8,15	7,09
–0,063 + 0,04	12,08	13,36	11,50	12,02	12,55
–0,04	47,36	58,75	54,13	53,07	55,43
Итого	100	100	100	100	100

нентов по классам крупности. Результаты распределения металлов представлены в табл. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что золото преимущественно мелкое. Практика применения автоклавного окисления в АО «Южуралзолото. Группа Компаний» (ЮГК) при переработке флотоконцентратов Березняковского месторождения показывает, что данным способом не всегда достигается полное вскрытие тонкодисперсного золота. В этой связи были выполнены сравнительные исследования по изучению степени помола на показатели автоклавного окисления и сорбционного выщелачивания. Результаты показаны в табл. 4.

Установлено, что оптимальным является проведение процесса автоклавного окисления в течение 4 ч с предварительным сверхтонким измельчением (–0,020 мм, 85 %).

Твердые остатки автоклавного окисления (АО) подвергали дальнейшей обработке с целью извлечения золота. Результаты исследования приведены в табл. 5.

Таблица 4
Результаты автоклавного окисления флотоконцентрата

Крупность, мм; %	Продолжительность автоклавного окисления, ч	Остаточная концентрация H ₂ SO ₄ в растворе, г/л	Доля сульфидов, мас. %	Степень окисления сульфидов, %	Извлечение, %	
					Cu	As
–0,074; 68 (исходный флотоконцентрат)	1	57	14,3	9,5	6	3
	2	75	11,7	25,9	12	5
	3	94	10,6	32,9	31	16
	4	126	10,1	36,1	55	32
	5	144	9,8	38,0	69	57
	6	153	9,5	39,9	73	61
	7	159	8,5	46,2	80	63
–0,020; 85 (флотоконцентрат после сверхтонкого измельчения)	1	63	12,6	20,3	37	25
	2	81	9,6	39,2	67	43
	3	93	5,5	65,2	85	58
	4	117	4,1	74,1	92	67
	5	151	3,7	76,6	93	72
	6	162	3,6	77,2	95	75
	7	176	2,4	84,8	97	79

Таблица 5
Переработка твердого остатка автоклавного окисления

Крупность, мм; %	Схема обработки кека АО	Содержание Au, г/т		Извлечение Au, %	Расход NaCN, кг/т	Примечание
		в кеке АО	в хвостах			
–0,074; 68	Без обработки	79,8	50,4	38	9,7	Кеки АО после 7 ч (см. табл. 4)
	Атмосферная обработка	82,1	57,3	31	10,4	
	Щелочная атмосферная обработка	80,4	13,0	84	4,4	
–0,020; 85	Без обработки	86,3	41,4	53	9,0	Кеки АО после 4 ч (см. табл. 4)
	Атмосферная обработка	88,7	66,8	26	8,5	
	Щелочная атмосферная обработка	87,2	3,5	96	4,6	

Как видно из табл. 5, предварительная щелочная атмосферная обработка позволила достичь за 8 ч показателей по извлечению золота на уровне 96 % при расходе цианида 4,6 кг/т.

Заключение

Выполнены предварительные технико-экономические расчеты по предложенной технологической схеме, включающей сверхтонкое измельчение, автоклавное окисление, щелочную атмосферную обработку и сорбционное цианирование, которые показали ее рентабельность. В настоящее время ведутся работы по селективному осаждению меди

из раствора автоклавного окисления и оптимизации других технологических операций. Планируется проведение укрупненно-лабораторных испытаний предложенной технологии по замкнутой схеме водооборота, кислотооборота, углеоборота и их оптимизации.

Литература

1. Бобоев И.Р., Стрижко Л.С., Бобозода Ш.Б., Горбунов Е.П. Исследование сульфидирующего обжига для удаления мышьяка из скородита при переработке упорных окисленных золотосодержащих руд // Цвет. металлы. 2015. No. 8. С. 36–40.

2. *Boboev I.R., Strizhko L.S., Bobozoda S., Gorbunov E.P.* Kinetic investigation of sulfidizing annealing of scorodite in processing of refractory oxidized gold-containing ores // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 3. P. 171–173.
3. *Стрижко Л.С., Бобозода Ш., Бобоев И.Р., Бергер Б.Р.* Извлечение золота из золото-медьсодержащего сырья // *Цвет. металлы*. 2014. No. 6. С. 37–41
4. *Boboev I.R., Bobozoda S., Strizhko L.S.* Leaching stubborn oxidized gold ores that contain copper // *Metallurgist*. 2016. Vol. 59. P. 959–963.
5. *Lauri R., Jari A., Olof F.* Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49. P. 101–109.
6. *Bin X., Yongbin Y., Qian L., Tao J., Shiqian L., Guanghui L.* The development of an environmentally friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate // *Miner. Eng.* 2016. Vol. 89. P. 138–147.
7. *Weifeng L., Tianzu Y., Duchao Zh., Lin Ch., Younian L.* Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching // *Int. J. Miner. Process.* 2014. Vol. 128. P. 48–54
8. *Емельянов Ю.Е., Богородский А.В., Баликов С.В., Енуфоров А.В.* Сопоставительная оценка вариантов переработки упорных сульфидных флотоконцентратов // *Цвет. металлы*. 2012. No. 8. С. 10–12.
9. *Li J., Dabrowski B., Miller J.D., Acar S., Dietrich M., LeVier K.M., Wan R.Y.* The influence of pyrite pre-oxidation on gold recovery by cyanidation // *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 883–895.
10. *Karimi P., Abdollahi H., Amini A., Noaparast M., Shafaei S.Z., Habashi F.* Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony // *Int. J. Miner. Process.* 2010. Vol. 95. P. 68–77.
11. Виды исследований. URL: <http://www.irgiredmet.ru/activities/index.php?ID=88&SID=42> (дата обращения 01.02.2015).
12. *Волостнов А.В., Таловская А.В.* Методы исследования вещественного состава природных объектов. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2010.
13. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ. Т. I. М.: МГУ, 1964.
14. *Hongbo Zh., Jun W., Lang T., Pan C., Congren Y., Wenqing Q., Guanzhou Q.* Roles of oxidants and reductants in bioleaching system of chalcopyrite at normal atmospheric pressure and 45 °C // *Int. J. Miner. Process.* 2017. Vol. 162. P. 81–91.
15. *Wang Z., Tang Y., Zhang Q., Zhou K.* Study on the decarburization pretreatment of a microgranular disseminated type carbonaceous gold ore by alkaline hot-press oxidation // *Gold*. 2014. Vol. 35. No. 3. P. 52–55.
16. *Yang Y., Liu S., Xu B., Li Q., Jiang T.* Extraction of gold from a low-grade double refractory gold ore using flotation-preoxidation-leaching process // *Rare Metal Extraction & Processing 2015: Materials of symposium* (Orlando, Florida, USA, 15–19 March 2015). Publ. house: TMS, 2015. P. 53–62.
17. *Fleuriault C.M., Anderson C.G., Shuey S.* Iron phase control during pressure oxidation at elevated temperature // *Miner. Eng.* 2016. Vol. 98. P. 161–168. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516302631> - af010.
18. *Захаров Б.А., Мепетуков М.А.* Золото: упорные руды. М.: Руда и металлы, 2013.
19. *Asta M.P., Cama J., Ayora C., Acero P., Giudici G.* Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions // *Chem. Geol.* 2010. Vol. 273. P. 272–285.
20. *Forest P.W., Madeline E.S., Donald J.R.* Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. Vol. 70. P. 1668–1676.
21. *Lin L., Catalina P., Ahmad Gh.* Fe(III)/Fe(II) reduction-oxidation mechanism and kinetics studies on pyrite surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 774. P. 66–75.
22. *Hongbo Zh., Jun W., Xiaowen G., Minghao H., Lang T., Wenqing Q., Guanzhou Q.* Role of pyrite in sulfuric acid leaching of chalcopyrite: An elimination of polysulfide by controlling redox potential // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 159–165.

References

1. *Boboev I.R., Strizhko L.S., Bobozoda Sh.B., Gorbunov E.P.* Issledovanie sul'fidiruyushchego obzhiga dlya udaleniya mysh'yaka iz skorodita pri pererabotke upornykh okslenykh zolotosoderzhashchikh rud [Research of sulfiding roasting of scorodite arsenic removal during processing of refractory oxidized gold-bearing ores]. *Tsvetnye metallurgy*. 2015. No. 8. P. 36–40.
2. *Boboev I.R., Strizhko L.S., Bobozoda S., Gorbunov E.P.* Kinetic investigation of sulfidizing annealing of scorodite in processing of refractory oxidized gold-containing ores. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 3. P. 171–173.
3. *Strizhko L.S., Bobozoda Sh., Boboev I.R., Berger B.R.* Izvlechenie zolota iz zoloto-med'soderzhashchego syr'ya [Extraction of gold from gold-copper raw materials]. *Tsvetnye metallurgy*. 2014. No. 6. P. 37–41.
4. *Boboev I.R., Bobozoda S., Strizhko L.S.* leaching stubborn oxidized gold ores that contain copper. *Metallurgist*. 2016. Vol. 59. P. 959–963.
5. *Lauri R., Jari A., Olof F.* Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2013. Vol. 49. P. 101–109.

6. Bin X., Yongbin Y., Qian L., Tao J., Shiqian L., Guanghui L. The development of an environmentally friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate. *Miner. Eng.* 2016. Vol. 89. P. 138–147.
7. Weifeng L., Tianzu Y., Duchao Zh., Lin Ch., Younian L. Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching. *Int. J. Miner. Process.* 2014. Vol. 128. P. 48–54
8. Emel'yanov Yu.E., Bogorodskii A.V., Balikov S.V., Epiforov A.V. Sopotavitel'naya otsenka variantov pererabotki upornykh sul'fidnykh flotokonsentratov [Comparative evaluation of processing options for persistent sulphide flotation concentrates]. *Tsvetnye metally.* 2012. No. 8. P. 10–12.
9. Li J., Dabrowski B., Miller J.D., Acar S., Dietrich M., LeVier K.M., Wan R.Y. The influence of pyrite pre-oxidation on gold recovery by cyanidation. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 883–895.
10. Karimi P., Abdollahi H., Amini A., Noaparast M., Shafaei S.Z., Habashi F. Cyanidation of gold ores containing copper, silver, lead, arsenic and antimony. *Int. J. Miner. Process.* 2010. Vol. 95. P. 68–77.
11. Vidy issledovaniy [Types of research]. URL: <http://www.irgiredmet.ru/activities/index.php?ID=88&SID=42> (accessed: 01.02.2015).
12. Volostnov A.V., Talovskaya A.V. Metody issledovaniya veshchestvennogo sostava prirodnykh ob'ektov [The methods of studying the material composition of natural objects]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2010.
13. Bokii G.B., Porai-Koshits M.A. Rentgenostrukturnyi analiz [X-ray diffraction analysis]. Vol. I. Moscow: MGU, 1964.
14. Hongbo Zh., Jun W., Lang T., Pan C., Congren Y., Wenqing Q., Guanzhou Q. Roles of oxidants and reductants in bioleaching system of chalcopyrite at normal atmospheric pressure and 45 °C. *Int. J. Miner. Process.* 2017. Vol. 162. P. 81–91.
15. Wang Z., Tang Y., Zhang Q., Zhou K. Study on the decarburization pretreatment of a microgranular disseminated type carbonaceous gold ore by alkaline hot-press oxidation. *Gold.* 2014. Vol. 35. No. 3. P. 52–55.
16. Yang Y., Liu S., Xu B., Li Q., Jiang T. Extraction of gold from a low-grade double refractory gold ore using flotation-preoxidation-leaching process. In: *Rare Metal Extraction & Processing 2015: Materials of symposium* (Orlando, Florida, USA, 15–19 March 2015). Publ. house: TMS, 2015. P. 53–62.
17. Fleuriault C.M., Anderson C.G., Shuey S. Iron phase control during pressure oxidation at elevated temperature. *Miner. Eng.* 2016. Vol. 98. P. 161–168. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687516302631> - af010.
18. Zakharov B.A., Meretukov M.A. Zoloto: upornye rudy [Gold: burning ores]. Moscow: Ruda i metally, 2013.
19. Asta M.P., Cama J., Ayora C., Acero P., Giudici G. Arsenopyrite dissolution rates in O₂-bearing solutions. *Chem. Geol.* 2010. Vol. 273. P. 272–285.
20. Forest P.W., Madeline E.S., Donald J.R. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. Vol. 70. P. 1668–1676.
21. Lin L., Catalina P., Ahmad Gh. Fe(III)/Fe(II) reduction-oxidation mechanism and kinetics studies on pyrite surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 774. P. 66–75.
22. Hongbo Zh., Jun W., Xiaowen G., Minghao H., Lang T., Wenqing Q., Guanzhou Q. Role of pyrite in sulfuric acid leaching of chalcopyrite: An elimination of polysulfide by controlling redox potential. *Hydrometallurgy.* 2016. Vol. 164. P. 159–165.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКОМ МЕТАЛЛЕ СИСТЕМЫ Cu–Al–Cr–O

© 2017 г. **О.В. Самойлова, Л.А. Макровец, Г.Г. Михайлов**

Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет) (ЮУрГУ (НИУ)), г. Челябинск

Статья поступила в редакцию 22.03.17 г., доработана 11.04.17 г., подписана в печать 14.04.17 г.

Проведен термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системе Cu–Al–Cr–O. Выполнено термодинамическое моделирование поверхности ликвидус оксидной фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Для описания активностей оксидного расплава использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой были определены в процессе моделирования. В ходе расчета также оценены характеристики плавления соединения CuCrO_2 . По результатам выполненного расчета установлены координаты точек невариантных равновесий, реализующихся в трехкомпонентной оксидной системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Также проведено термодинамическое моделирование процессов взаимодействия в системе Cu–Al–Cr–O в условиях существования металлического расплава на основе меди. Определена температурная зависимость для константы равновесия реакции, характеризующей образование твердого соединения CuCrO_2 из компонентов металлического расплава системы Cu–Al–Cr–O. Получена температурная зависимость для параметра взаимодействия первого порядка (по Вагнеру) хрома и кислорода, растворенных в жидкой меди. Результаты термодинамического моделирования для системы Cu–Al–Cr–O представлены в виде поверхности растворимости компонентов в металле, которая позволяет связать количественные изменения в концентрации металлического расплава с качественными изменениями в составе образующихся продуктов взаимодействия. По результатам проведенного моделирования определено, что при значимых концентрациях алюминия и хрома в медном расплаве системы Cu–Al–Cr–O будут образовываться частицы твердого раствора $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р}}$ в качестве основного продукта взаимодействия. Результаты работы могут быть интересны для совершенствования технологического процесса выплавки хромовых бронз.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, система Cu–Al–Cr–O, производство хромовых бронз.

Самойлова О.В. – канд. хим. наук, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов (МиФХМ) ЮУрГУ (НИУ), науч. сотр. управления научной и инновационной деятельности ЮУрГУ (НИУ) (454080, г. Челябинск, пр-т им. В.И. Ленина, 76). Тел.: (351) 267-93-11. E-mail: samoylova_o@mail.ru.

Макровец Л.А. – инженер кафедры МиФХМ ЮУрГУ (НИУ). E-mail: makrovetcla@susu.ru.

Михайлов Г.Г. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой МиФХМ ЮУрГУ (НИУ). Тел.: (351) 265-62-05. E-mail: mikhailovgg@susu.ru.

Для цитирования: Самойлова О.В., Макровец Л.А., Михайлов Г.Г. Фазовые равновесия в жидком металле системы Cu–Al–Cr–O // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 19–27.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-19-27.

Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G.

Phase equilibria in Cu–Al–Cr–O system liquid metal

A thermodynamic analysis of phase equilibria in a Cu–Al–Cr–O system was performed. The study involved thermodynamic modeling of the liquidus surface of the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ oxide phase diagram. To describe the thermodynamic activity of the molten oxide, an approximation of the sub-regular ionic solutions theory was used with the energy parameters determined in the modeling process. Melting characteristics of CuCrO_2 were also evaluated during calculations. Calculation results were used to determine the coordinates of invariant equilibria points in the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ternary oxide system. The study also involved thermodynamic modeling of interactions in the Cu–Al–Cr–O system in the conditions of a copper-based metal melt. The temperature function of the reaction equilibrium constant was determined for the formation of solid CuCrO_2 from the components of the Cu–Al–Cr–O molten metal system. The temperature function was obtained for the first order (Wagner's) interaction parameter of Cr and O dissolved in liquid copper. The results of thermodynamic modeling for the Cu–Al–Cr–O system are represented as the surface of components solubility in metal, which allows us to relate the quantitative changes in the molten metal concentration to the qualitative changes in the composition of resulting reaction products. As a result of modeling, it was found that the given considerable concentrations of Al and Cr in the Cu–Al–Cr–O molten copper system form the $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{ss}}$ solid solution particles as primary reaction products. The results of the study may be used to improve the chromium bronze smelting process.

Keywords: thermodynamic modeling, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ system, Cu–Al–Cr–O system, chromium bronze production.

Samoilova O.V. – Cand. Sci. (Chem.), engineer of the Department of materials science and physics and chemistry of materials (MSPCM), research scientist of the Management of science and innovation, South Ural State University (National Research University) (SUSU (NRU)) (454080, Russia, Chelyabinsk, Lenin av., 76). E-mail: samoylova_o@mail.ru.

Makrovets L.A. – engineer of the Department of MSPCM, SUSU (NRU). E-mail: makrovetcla@susu.ru.

Mikhailov G.G. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of MSPCM, SUSU (NRU). E-mail: mikhailovgg@susu.ru.

Citation: *Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G.* Fazovye равновесия в жидком металле системы Cu–Al–Cr–O. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 5. P. 19–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-19-27.

Введение

Бронзы системы Cu–Cr относятся к дисперсионно-твердеющим сплавам и после проведения термической обработки отличаются высоким уровнем механических свойств, электропроводности и теплопроводности, повышенной температурой рекристаллизации. Хромовые бронзы применяют для изготовления электродов электросварочных аппаратов и коллекторов электромоторов, а также производства всевозможных деталей, работающих при повышенных температурах. Наиболее распространенной является бронза, содержащая 0,4–1,0 мас.% Cr (остальное медь) [1–4].

Система Cu–Al–Cr–O может быть интересна для анализа технологического процесса производства хромовых бронз по нескольким причинам. При выплавке данных сплавов важно предотвратить образование плен из оксида хрома в результате взаимодействия растворенных в медном расплаве хрома и кислорода. Появление таких плен может отрицательно сказаться на качестве выплавляемого металла, поэтому раскисление является важной частью технологического процесса. Известно, что при раскислении хромовых бронз используют лигатуры с алюминием в качестве основного компонента. Также при выплавке хромовых бронз возможно взаимодействие металлического расплава с футеровкой, содержащей оксид алюминия [5, 6].

В литературе имеются сведения о термодинамике процессов взаимодействия в трехкомпонентных системах Cu–Al–O и Cu–Cr–O [7]. Однако термодинамические данные о взаимодействии в четырехкомпонентной системе Cu–Al–Cr–O в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлся термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Cu–Al–Cr–O в условиях существования металлического расплава на основе меди.

Методика моделирования

Для моделирования процессов взаимодействия в исследуемой сис-

теме использовалась оригинальная методика построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM), которая позволяет не только рассчитать изотермы растворимости кислорода в металлическом расплаве, но и связать изменения состава такого расплава с качественными изменениями в составе продуктов взаимодействия [8, 9]. Следует отметить, что в литературе можно встретить методики, позволяющие частично рассчитать равновесия в жидком металле [10, 11]. Однако в этих работах нет полной картины фазовых равновесий, а на диаграммах, в отличие от ПРKM, не представлены изокислородные сечения, что не позволяет, в частности, сравнивать раскислительную способность элементов при их одновременном присутствии в металлическом расплаве.

Для моделирования ПРKM в первую очередь необходимы сведения об оксидном шлаковом расплаве, сопряженном с металлическим расплавом. В литературе нет данных о фазовой диаграмме тройной оксидной системы Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃, поэтому в ходе работы было выполнено моделирование диаграммы состояния этой системы. Подробно методика расчета оксидных диаграмм состояния приведена в работах [8, 12, 13]. Для моделирования поверхности ликвидус фазовой диаграммы системы Cu₂O–Al₂O₃–Cr₂O₃ использовалась теория субрегулярных ионных растворов [8], согласно которой активности оксидного расплава трехкомпонентной системы равны:

$$\lg a_1 = v_1 \lg x_1 + v_1 \frac{\left[\begin{aligned} &3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + \\ &x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_3 (1 - x_1) Q_{1113} + \\ &x_1 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{1333} - \\ &- 3x_2^3 x_3 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_2^2 x_3^2 Q_{2233} - \\ &- 3x_2 x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + \\ &+ x_2^2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1223} + x_2 x_3^2 (1 - 3x_1) Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}, \quad (1)$$

$$\lg a_2 = v_2 \lg x_2 + v_2 \frac{\left[\begin{aligned} &x_1^3(1-3x_2)Q_{1112} + x_1^2x_2(2-3x_2)Q_{1122} + \\ &+ 3x_1x_2^2(1-x_2)Q_{1222} - 3x_1^3x_3Q_{1113} - \\ &- 3x_1^2x_3^2(2-3x_1)Q_{1133} - 3x_1x_3^3Q_{1333} + \\ &+ 3x_2^2x_3(1-x_2)Q_{2223} + x_2x_3^2(2-3x_2)Q_{2233} + \\ &+ x_3^3(1-3x_2)Q_{2333} + x_1^2x_3(1-3x_2)Q_{1123} + \\ &+ x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}, \quad (2)$$

$$\lg a_3 = v_3 \lg x_3 + v_3 \frac{\left[\begin{aligned} &- 3x_1^3x_2Q_{1112} - 3x_1^2x_2^2Q_{1122} - 3x_1x_2^3Q_{1222} + \\ &+ x_1^3(1-3x_3)Q_{1113} + x_1^2x_3(2-3x_3)Q_{1133} + \\ &+ 3x_1x_3^2(1-x_3)Q_{1333} + x_2^3(1-3x_3)Q_{2223} + \\ &+ x_2^2x_3(2-3x_3)Q_{2233} + 3x_2x_3^2(1-x_1)Q_{2333} + \\ &+ x_1^2x_2(1-3x_3)Q_{1123} + x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + \\ &+ x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233} \end{aligned} \right]}{2,3026RT}. \quad (3)$$

Здесь v_i — число катионов в молекуле компонента шлака; x_i — ионная доля компонента; Q_{ijkl} — энергетические параметры теории, Дж/моль; T — температура, К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Для моделирования необходимы данные о температурах и энтальпиях плавления веществ, составляющих оксидную систему (табл. 1), а также сведения о температурных зависимостях констант равновесия реакций перехода веществ из твердого состояния в жидкое (табл. 2). Параметры теории (см. формулы (1)–(3)), используемые при расчете, приведены в табл. 3.

При моделировании поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ учитывалась возможность образования соединений CuAlO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) [17–19] и CuCrO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) [20–23]. Следует отметить, что для соединения CuCrO_2 в

литературе не приводится сведений о температуре и энтальпии плавления. Согласно литературным экспериментальным данным [20] это соединение стабильно вплоть до температуры $t = 1500$ °С, но, по мнению же авторов [20], плавление этого соединения должно происходить при более высоких температурах. По данным работы [21] соединение $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ кристаллизуется из расплава и, таким образом, является конгруэнтным соединением, температура плавления которого предположительно равняется 1400 °С. При использовании этих сведений методика моделирования позволила оценить характеристики плавления соединения CuCrO_2 (см. табл. 1, 2).

При расчете учитывалась также возможность образования непрерывного ряда твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [24].

Подробно методика моделирования ПРКМ приведена в работах [8, 9]. Кратко суть метода сводится к следующему. Рассчитывается фазовая диаграмма неметаллической (оксидной, в нашем случае) части исследуемой системы. Полученная в ходе этого процесса информация позволяет определить вид и состав неметаллических фаз, которые могут находиться в равновесии с жидким металлом в исследуемом интервале температур. Определяется перечень реакций, которые могут протекать в металлическом расплаве исследуемой системы в данных условиях. Например, для процессов взаимодействия медного расплава и сопряженных оксидных фаз можно записать

$$|A_vO_\eta| = v [A] + \eta [O], \quad (4)$$

Таблица 1

Данные о температурах и энтальпиях плавления веществ системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Вещество	$t_m^0, \text{°C}$	$\Delta_m H_{t_m^0}^0, \text{Дж/моль}$
Cu_2O	1242 [14]	64300 [14]
Al_2O_3	2051 [15]	107850 [15]
CuAlO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (характер плавления – инконгруэнтный)	1260 [13]	106544 [13]
Cr_2O_3	2300 [16]	104670 [16]
CuCrO_2 ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) (характер плавления – конгруэнтный)	1893 [наст. работа]	245600 [наст. работа]



Здесь и далее для уравнений реакций, протекающих в металлическом расплаве, в квадратных скобках приведены компоненты металлического расплава, в прямых — чистые твердые вещества, а в круглых — компоненты оксидного расплава.

Для реакций (4) и (5) выражения для констант равновесия выглядят следующим образом:

$$K_4 = a_{[A]}^v a_{[O]}^\eta = f_{[A]}^v [A]^v f_{[O]}^\eta [O]^\eta, \quad (6)$$

$$K_5 = \frac{a_{[A]}^v a_{[O]}^\eta}{a_{(A_v O_\eta)}} = \frac{f_{[A]}^v [A]^v f_{[O]}^\eta [O]^\eta}{x_{(A^{z+})}^v \gamma_{(A^{z+})}^v}. \quad (7)$$

Таблица 2

Константы равновесия реакций, характеризующих процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое

Вещество	lgK
Cu ₂ O	-3359T ⁻¹ + 2,217
Al ₂ O ₃	-5633T ⁻¹ + 2,424
CuAlO ₂	-5565T ⁻¹ + 2,232
Cr ₂ O ₃	-5468T ⁻¹ + 2,125
CuCrO ₂	-12829T ⁻¹ + 3,903

Таблица 3

Энергетические параметры (Q_{ijkl}) теории субрегулярных ионных растворов, Дж/моль

Q ₁₁₁₂	Q ₁₁₂₂	Q ₁₂₂₂	Q ₁₁₁₃	Q ₁₁₃₃	Q ₁₃₃₃
+1050	+42888	+11313	-61304	-51688	-22300
Q ₂₂₂₃	Q ₂₂₃₃	Q ₂₃₃₃	Q ₁₁₂₃	Q ₁₂₂₃	Q ₁₂₃₃
+17155	+34310	+17155	-47500	+33244	0

Таблица 4

Константы равновесия процессов взаимодействия медного расплава и сопряженных оксидных фаз (lgK = -A/T + B)

Уравнение реакции	A	B	Источник
(Cu ₂ O) = 2[Cu] + [O]	3141	2,251	[25]
(Al ₂ O ₃) = 2[Al] + 3[O]	61383	15,536	[26]
(Cr ₂ O ₃) = 2[Cr] + 3[O]	45292	13,123	[наст. работа]
Cu ₂ O = 2[Cu] + [O]	6500	4,468	[25]
Al ₂ O ₃ = 2[Al] + 3[O]	67016	17,960	[9]
Cr ₂ O ₃ = 2[Cr] + 3[O]	50760	15,248	[7]
CuAlO ₂ = [Cu] + [Al] + 2[O]	36876	11,191	[9]
CuCrO ₂ = [Cu] + [Cr] + 2[O]	30631	9,638	[наст. работа]

Активность $a_{(A_v O_\eta)}$ и коэффициент активности $\gamma_{(A^{z+})}^v$ оксидного расплава в данной работе рассчитывались по теории субрегулярных ионных растворов (см. формулы (1)–(3)). Коэффициенты активности $f_{[A]}$ и $f_{[O]}$ связаны с концентрацией металлического расплава посредством параметров взаимодействия первого порядка (по Вагнеру). В процессе построения поверхности растворимости компонентов в металле производилось численное решение систем уравнений вида (6), (7), результатом чего являлись значения концентраций компонентов металлического расплава, а также концентраций компонентов оксидного расплава (если моделировалось равновесие с участием такого расплава).

Необходимые для расчета координат ПРKM температурные зависимости констант равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве системы Cu–Al–Cr–O, приведены в табл. 4. Температурные зависимости параметров взаимодействия компонентов в медном расплаве первого порядка (по Вагнеру) приведены в табл. 5.

При моделировании процессов взаимодействия, происходящих в расплаве системы Cu–Al–Cr–O, необходимо также учитывать растворимость элементов в жидкой меди. Согласно диаграмме состояния системы Cu–Al [29], в интервале температур 1100–1300 °C единственной равновесной фазой будет являться металлический расплав. Согласно фазовой диаграмме Cu–Cr, хром обладает ограниченной растворимостью в металлическом расплаве на основе меди: для температуры 1100 °C растворимость хрома в жидкой меди составляет порядка 2 мас.%, для 1200 °C — порядка 4 мас.%, 1300 °C — не более 7 мас.% [30]. Данные по диаграмме состояния системы Cu–O обобщен-

Таблица 5
Параметры взаимодействия первого порядка (e_i^j) в медном расплаве

$i \setminus j$	O	Al	Cr
O	$-630T^{-1} + 0,327$ [27]	$-371T^{-1}$ [9]	$-250T^{-1}$ *
Al	$-626T^{-1}$ [9]	$-891T^{-1} + 0,128$ [9]	0*
Cr	$-812T^{-1}$ *	0*	0 [28]

* Зависимости получены в ходе проведения моделирования.

ны в работе [31]: растворимость кислорода в медном расплаве для температуры 1100 °С составляет 0,64 мас.%, 1200 °С — порядка 1,66 мас.%, 1300 °С — порядка 3,10 мас.%.
Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 1. На диаграмму нанесены изотермы для интервала температур 1200–2200 °С с шагом в 100 °С. Диаграмма характеризуется наличием двух точек невариантных равновесий, координаты которых приведены в табл. 6.

Результаты моделирования поверхности растворимости компонентов в металле системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$ приведены на рис. 2–4. Термодинамический анализ был выполнен для температур 1100, 1200 и 1300 °С. Описать ПКМ можно следующим образом. В области I представлены составы ме-

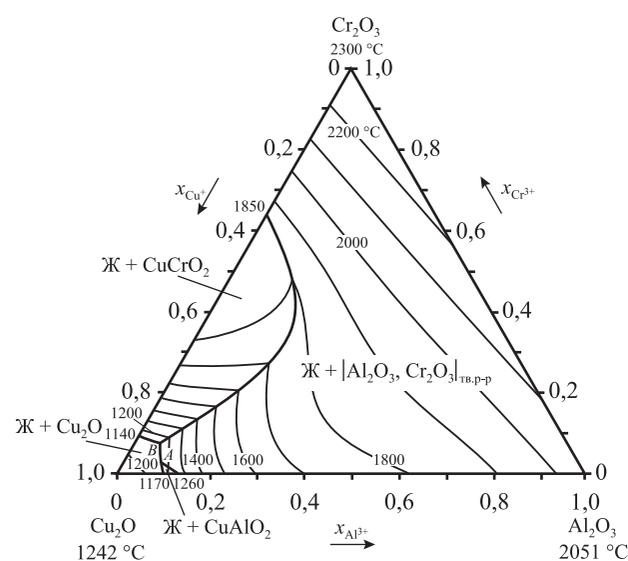


Рис. 1. Результаты моделирования поверхности ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Таблица 6
Нонвариантные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Наименование точки	$t, ^\circ\text{C}$	x_{Cu^+}	$x_{\text{Al}^{3+}}$	$x_{\text{Cr}^{3+}}$
A	1150	0,8889	0,0808	0,0303
B	1112	0,8701	0,0541	0,0758

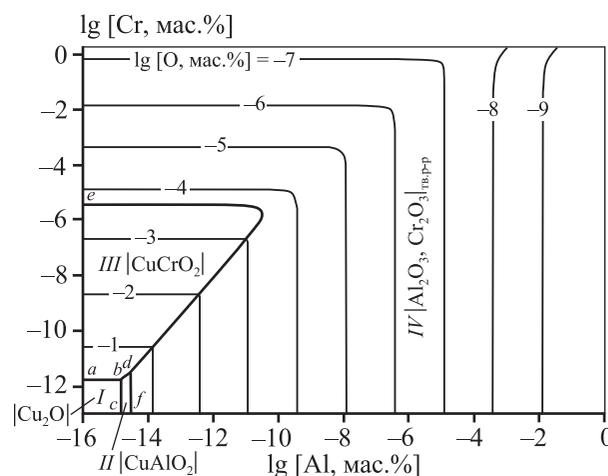


Рис. 2. ПРКМ системы $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}-\text{O}$ для температуры 1100 °С

таллического расплава, равновесного с чистым твердым оксидом меди Cu_2O ; в обл. II — с чистым твердым соединением CuAlO_2 ; в обл. III — с чистым твердым соединением CuCrO_2 ; в обл. IV — с твердым раствором $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.р}}$; в обл. V (см. рис. 3, 4) — с оксидным расплавом (О.р.) переменного состава.

Линия $a-b$ (см. рис. 2) соответствует трехфазному равновесию «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}| - |\text{CuCrO}_2|$ »; линия $a-g$ (см. рис. 3) — «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}|$ — оксидный расплав»; линия $b-c$ (см. рис. 2) — «металлический расплав — $|\text{Cu}_2\text{O}| - |\text{CuAlO}_2|$ »; линия $b-d$ (см. рис. 2) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2| - |\text{CuCrO}_2|$ »; линия $d-f$ (см. рис. 2, 3) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2|$ — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.р}}$ »; линия $d-e$ (см. рис. 2–4) — «металлический расплав — $|\text{CuCrO}_2|$ — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.р}}$ »; линия $d-k$ (см. рис. 3) — «металлический расплав — $|\text{CuAlO}_2|$ — оксидный расплав»; линия $h-d$ (см. рис. 3, 4) — «металлический расплав — $|\text{CuCrO}_2|$ — оксидный расплав»; линия $d-l$ (см. рис. 4) — «металлический расплав — твердый раствор $|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.р}}$ — оксидный расплав».

Согласно проведенному моделированию, при значимых концентрациях алюминия и хрома в ме-

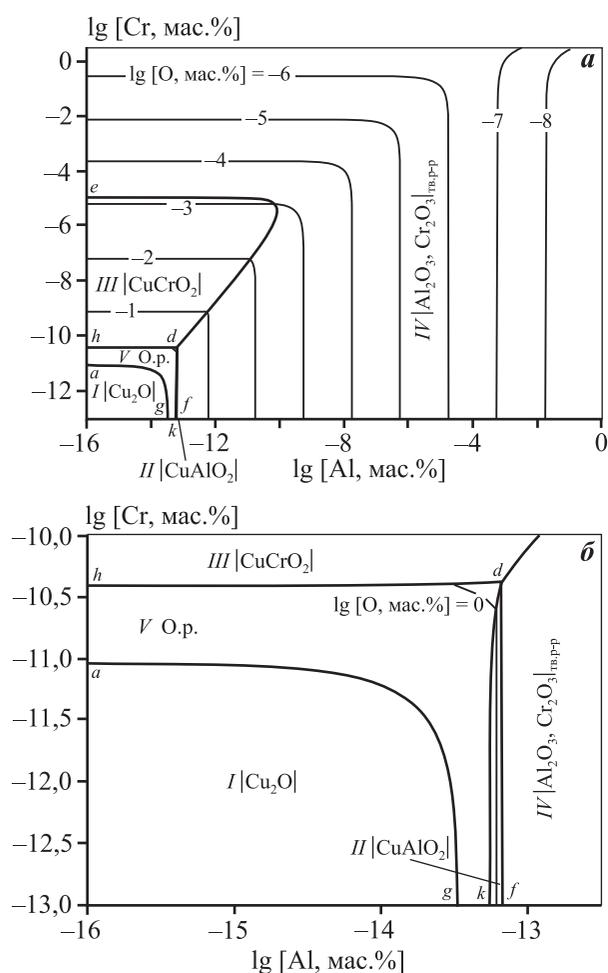


Рис. 3. ПРКМ системы Cu—Al—Cr—O для температуры 1200 °С
а — общий вид; **б** — увеличенный фрагмент равновесия металлического расплава с соединением CuAlO₂

таллическом расплаве основным продуктом взаимодействия в системе Cu—Al—Cr—O будут являться частицы оксидов твердого раствора Al_2O_3 , $Cr_2O_3|_{тв.р-р}$. При этом составы твердого раствора будут смещены в сторону преобладания оксида алюминия при условии составов металлического расплава, расположенных правее линии *d—e*.

На ПРКМ также нанесены изокислородные сечения. Согласно моделированию, алюминий является более сильным раскислителем, чем хром, и позволяет понизить содержание кислорода в исследуемой системе до 10^{-9} мас.% при 1100 °С и до 10^{-7} мас.% при 1300 °С.

Заключение

Проведено термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния си-

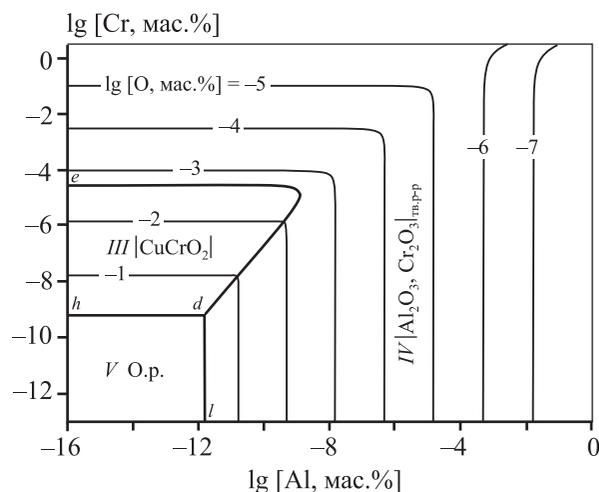


Рис. 4. ПРКМ системы Cu—Al—Cr—O для температуры 1300 °С

стемы $Cu_2O—Al_2O_3—Cr_2O_3$, а также поверхности растворимости компонентов в металле системы Cu—Al—Cr—O. Определены параметры, необходимые для выполнения термодинамических расчетов. Впервые оценены характеристики плавления соединения $CuCrO_2$. Согласно результатам проведенного моделирования, система $Cu_2O—Al_2O_3—Cr_2O_3$ характеризуется двумя точками невариантных равновесий с температурами 1150 и 1112 °С соответственно. Это необходимо учитывать при проведении плавки хромовых бронз в печах, составной частью футеровок которых является оксид алюминия. По результатам расчета в системе Cu—Al—Cr—O основным продуктом взаимодействия будут являться частицы оксидов твердого раствора Al_2O_3 , $Cr_2O_3|_{тв.р-р}$. При значимых концентрациях алюминия и хрома в медном расплаве термодинамически маловероятно образование частиц оксида меди или соединений $CuAlO_2$, $CuCrO_2$. Уже при концентрациях в тысячные доли в металлическом расплаве исследуемой системы алюминий будет взаимодействовать с кислородом, растворенным в жидкой меди, с образованием частиц твердого раствора на основе оксида алюминия (с минимальным содержанием оксида хрома в твердом растворе).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00133 а.

Литература

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справ. М.: Машиностроение, 2004.

2. *Barmak K., Cabral Jr.C., Rodbell K.P., Harper J.M.E.* On the use of alloying elements for Cu interconnect applications // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. No. 24. P. 2485—2498. DOI: 10.1116/1.2357744.
3. *Watanabe Ch., Monzen R., Tazaki K.* Mechanical properties of Cu—Cr system alloys with and without Zr and Ag // *J. Mater. Sci.* 2008. No. 43 (3). P. 813—819. DOI: 10.1007/s10853-007-2159-8.
4. *Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Bourgon J., Champion Y., Valiev R.Z.* Nanostructured Cu—Cr alloy with high strength and electrical conductivity // *J. Appl. Phys.* 2014. No. 115. P. 194301—194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655.
5. *Мысик Р.К., Брусницын С.В., Сулицин А.В., Ивкин М.О., Карпинский А.В.* Особенности производства литых заготовок из медных сплавов // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2014. No. 2. С. 26—34.
6. *Dammschröder A., Maurell-Lopez S., Friedrich B.* Development of process slags for Cu—Cr-recycling processes // *Proc. EMC 2009 (Pennsylvania, June 2009).* P. 1—16.
7. *Куликов И.С.* Раскисление металлов. М.: Metallurgy, 1975.
8. *Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С.* Термодинамика металлургических процессов и систем. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
9. *Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А., Сидоренко А.Ю.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами. М.: Изд. дом МИСиС, 2014.
10. *Decterov S.A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton A.D.* Thermodynamic modeling of the Al_2O_3 — CaO — CoO — CrO — Cr_2O_3 — FeO — Fe_2O_3 — MgO — MnO — NiO — SiO_2 — S system and applications in ferrous process metallurgy // *VII Intern. Conf. Molten Slags Fluxes & Salts (Johannesburg, Jan. 2004).* P. 839—850.
11. *Yang Sh., Li J., Zhang L., Peaslee K., Wang Z.* Evolution of MgO — Al_2O_3 based inclusions in alloy steel during the refining process // *Metall. Min. Ind.* 2010. No. 2 (2). P. 87—92.
12. *Самойлова О.В., Макровец Л.А., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А.* Термодинамический анализ системы Cu—Si—Ni—O // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2012. No. 3. С. 12—16.
13. *Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Трофимов Е.А., Сидоренко А.Ю.* Термодинамическое моделирование поверхности ликвидус диаграммы состояния системы Cu_2O — Al_2O_3 — ZrO_2 // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2015. No. 4. С. 15—21. DOI: 10.14529/met150402.
14. *Химическая энциклопедия.* В 5 т. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Сов. энциклопедия, 1990.
15. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical thermochemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979.
16. *Физико-химические свойства окислов: Справ. /* Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgy, 1969.
17. *Misra S.K., Chaklader A.C.D.* The system copper oxide—alumina // *J. Amer. Cer. Soc.* 1963. No. 46 (10). P. 509.
18. *Amrute A.P., Lodziana Z., Mondelli C., Krumeich F., Perez-Ramirez J.* Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects // *Chem. Mater.* 2013. No. 25. P. 4423—4435. DOI: 10.1021/cm402902m.
19. *Mudenda S., Kale G.M., Hara Y.R.S.* Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite $CuAlO_2$ // *J. Mater. Chem. C.* 2014. No. 2. P. 9233—9239. DOI: 10.1039/c4tc01349b.
20. *Gadalla A.M.M., White J.* The system CuO — Cu_2O — Cr_2O_3 and its bearing on the performance of basic refractories in copper-melting furnaces // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1964. No. 63 (10). P. 535—552.
21. *Устьянцев В.М., Марьевич В.П., Перепелицын В.А.* Образование хромита меди в хромомagneзитовых огнеупорах при службе в медеплавильных агрегатах // *Огнеупоры.* 1971. No. 10. С. 28—32.
22. *Vlach K.C., You Y.-Z., Chang Y.A.* A thermodynamic study of the Cu—Cr—O system by the EMF method // *Thermochim. Acta.* 1986. No. 103 (2). P. 361—370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5.
23. *Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin Ch.* Revisiting the properties of delafossite $CuCrO_2$: a single crystal study // *J. Solid State Chem.* 2012. No. 185. P. 56—61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047.
24. *Slag atlas.* 2-nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.
25. *Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Трофимов Е.А., Макровец Л.А.* Термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение возможности получения упрочненных сплавов системы Cu—Zr—O // *Металлы.* 2016. No. 5. С. 98—104.
26. *Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В.* Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе Cu—Al—Zr—O в условиях существования металлического расплава // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Metallurgy.* 2016. No. 3. С. 11—17. DOI: 10.14529/met160302.
27. *Линчевский Б.В.* Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. М.: Metallurgy, 1986.
28. *Tanahashi M., Furuta N., Taniguchi T., Yamauchi Ch.,*

- Fujisawa T.* Standard Gibbs free energy of formation of MnO-saturated MnO·Cr₂O₃ solid solution at 1873 K // *ISIJ Intern.* 2003. No. 43 (1). P. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7.
29. *Ponweiser N., Lengauer Ch.L., Richter K.W.* Reinvestigation of phase equilibria in the system Al—Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al₁₋₈Cu // *Intermetallics.* 2011. No. 19. P. 1737–1746. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.07.007.
 30. *Chakrabarti D.J., Laughlin D.E.* The Cr—Cu (chromium—copper) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. No. 5 (1). P. 59–68.
 31. *Clavaguera-Mora M.T., Touron J.L., Rodríguez-Viejo J., Clavaguera N.* Thermodynamic description of the Cu—O system // *J. Alloys Compd.* 2004. No. 377. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031.
- ## References
1. *Osintsev O.E., Fedorov V.N.* Med' i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki [Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands]. Moscow: Mashinostroenie, 2004.
 2. *Barmak K., Cabral Jr. C., Rodbell K.P., Harper J.M.E.* On the use of alloying elements for Cu interconnect applications. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. No. 24. P. 2485–2498. DOI: 10.1116/1.2357744.
 3. *Watanabe Ch., Monzen R., Tazaki K.* Mechanical properties of Cu—Cr system alloys with and without Zr and Ag. *J. Mater. Sci.* 2008. No. 43 (3). P. 813–819. DOI: 10.1007/s10853-007-2159-8.
 4. *Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Bourgon J., Champion Y., Valiev R.Z.* Nanostructured Cu—Cr alloy with high strength and electrical conductivity. *J. Appl. Phys.* 2014. No. 115. P. 194301–194301-4. DOI: 10.1063/1.4874655.
 5. *Mysik R.K., Brusnitsyn S.V., Sulitsin A.V., Ivkin M.O., Karpinskiy A.V.* Osobennosti proizvodstva litykh zagotovok iz mednykh splavov [Features of copper alloys cast bars production]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya.* 2014. No. 2. P. 26–34.
 6. *Dammschröder A., Maurell-Lopez S., Friedrich B.* Development of process slags for Cu—Cr-recycling processes. In: *Proc. EMC 2009* (Pennsylvania, June 2009). P. 1–16.
 7. *Kulikov I.S.* Raskislenie metallov [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 8. *Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S.* Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem [Thermodynamics of metallurgical processes and systems]. Moscow: MISIS, 2009.
 9. *Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu.* Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh s zhidkimi tsvetnymi metallami [Phase equilibria in the multi-component systems with liquid non-ferrous metals]. Moscow: MISIS, 2014.
 10. *Decterov S.A., Jung I.-H., Jak E., Kang Y.-B., Hayes P., Pelton A.D.* Thermodynamic modeling of the Al₂O₃—CaO—CoO—CrO—Cr₂O₃—FeO—Fe₂O₃—MgO—MnO—NiO—SiO₂—S system and applications in ferrous process metallurgy. In: *VII Intern. Conf. Molten Slags Fluxes & Salts* (Johannesburg, Jan. 2004). P. 839–850.
 11. *Yang Sh., Li J., Zhang L., Peaslee K., Wang Z.* Evolution of MgO·Al₂O₃ based inclusions in alloy steel during the refining process. *Metall. Min. Ind.* 2010. No. 2 (2). P. 87–92.
 12. *Samoilova O.V., Makrovets L.A., Mikhailov G.G., Trofimov E.A.* Thermodynamic analysis of the Cu—Si—Ni—O system. *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2012. Vol. 53. No. 3. P. 223–228. DOI: 10.3103/S1067821212030182.
 13. *Samoylova O.V., Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu.* Termodinamicheskoe modelirovanie poverkhnosti likvidus diagrammy sostoyaniya sistemy Cu₂O—Al₂O₃—ZrO₂ [Thermodynamic modeling of liquidus surface of the phase diagram of Cu₂O—Al₂O₃—ZrO₂ system]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya.* 2015. No. 4. P. 15–21. DOI: 10.14529/met150402.
 14. *Khimicheskaya entsiklopediya.* Vol. 2 [Chemical encyclopedia. Vol. 2]: Reference book. Ed. I.L. Knunyants. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1990.
 15. *Kubaschewski O., Alcock C.B.* Metallurgical thermochemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979.
 16. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physico-chemical properties of oxides]: Reference book. Ed. G.V. Samsonov. Moscow: Metallurgiya, 1969.
 17. *Misra S.K., Chaklader A.C.D.* The system copper oxide—alumina. *J. Amer. Cer. Soc.* 1963. No. 46 (10). P. 509.
 18. *Amrute A.P., Lodziana Z., Mondelli C., Krumeich F., Perez-Ramirez J.* Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects. *Chem. Mater.* 2013. No. 25. P. 4423–4435. DOI: 10.1021/cm402902m.
 19. *Mudenda S., Kale G.M., Hara Y.R.S.* Rapid synthesis and electrical transition in p-type delafossite CuAlO₂. *J. Mater. Chem. C.* 2014. No. 2. P. 9233–9239. DOI: 10.1039/c4tc01349b.
 20. *Gadalla A.M.M., White J.* The system CuO—Cu₂O—Cr₂O₃ and its bearing on the performance of basic refractories in copper-melting furnaces. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1964. No. 63 (10). P. 535–552.
 21. *Ust'yantsev V.M., Mar'evich V.P., Perepelitsyn V.A.* Obrazovanie khromita medi v khromomagnezitivnykh ogneporakh pri sluzhbe v medeplavil'nykh agregatakh

- [Formation of copper chromite in chromium-magnesite refractories in service in copper-smelting aggregates]. *Ogneupory*. 1971. No. 10. P. 28–32.
22. Vlach K.C., You Y.-Z., Chang Y.A. A thermodynamic study of the Cu–Cr–O system by the EMF method. *Thermochim. Acta*. 1986. No. 103 (2). P. 361–370. DOI: 10.1016/0040-6031(86)85173-5.
23. Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Dama F., Martin Ch. Revisiting the properties of delafossite CuCrO₂: a single crystal study. *J. Solid State Chem.* 2012. No. 185. P. 56–61. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.10.047.
24. Slag atlas. 2-nd ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.
25. Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Makrovets L.A. Thermodynamic simulation and an experimental study of the possibility of synthesizing hardened Cu–Zr–O alloys. *Russ. Metall. (Metally)*. 2016. No. 2016 (9). P. 864–868. DOI: 10.1134/S0036029516090135.
26. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Termodinamicheskoe opisanie fazovykh ravnovesii v sisteme Cu–Al–Zr–O v usloviyakh sushchestvovaniya metallicheskogo rasplava [Thermodynamic description of phase equilibria in the Cu–Al–Zr–O system under the condition of metal melt existence]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Metallurgiya*. 2016. No. 3. P. 11–17. DOI: 10.14529/met160302.
27. Linchevskii B.V. Termodinamika i kinetika vzaimodeistviya gazov s zhidkimi metallami [Thermodynamics and kinetics of interaction between gases and liquid metals]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
28. Tanahashi M., Furuta N., Taniguchi T., Yamauchi Ch., Fujisawa T. Standard Gibbs free energy of formation of MnO-saturated MnO·Cr₂O₃ solid solution at 1873 K. *ISIJ Intern.* 2003. No. 43 (1). P. 7–13. DOI: 10.2355/isijinternational.43.7.
29. Ponweiser N., Lengauer Ch.L., Richter K.W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al–Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al_{1- δ} Cu. *Intermetallics*. 2011. No. 19. P. 1737–1746. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.07.007.
30. Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cr–Cu (chromium–copper) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1984. No. 5 (1). P. 59–68.
31. Clavaguera-Mora M.T., Touron J.L., Rodríguez-Viejo J., Clavaguera N. Thermodynamic description of the Cu–O system. *J. Alloys Compd.* 2004. No. 377. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.01.031.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА В ПЫЛИ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ СТАЛИ ИЗВЕЩЬЮ

© 2017 г. С.А. Якорнов, А.М. Панышин, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов,
Л.И. Леонтьев, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), г. Москва

ПАО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск

Статья поступила в редакцию 14.04.17 г., доработана 18.05.17 г., подписана в печать 22.05.17 г.

Изучены научные основы пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства, содержащих ферриты цинка. Выполнен термодинамический анализ разложения феррита цинка известью. Анализ полученных расчетных данных показал, что для разложения более чем 90 % $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить к пыли не менее 46 % CaO, а для разложения более чем 95 % $ZnFe_2O_4$ – не менее 60 % CaO. Результаты расчетов проверены экспериментально на лабораторной печи. Экспериментальная прокалка пыли на воздухе с добавлением извести в количестве 60 % от массы пыли при температуре 1000 °С с временем выдержки 4 ч подтвердила, что процесс разложения феррита цинка оксидом кальция с образованием оксида цинка и двухкальциевого феррита имеет место. При этом также были получены возгоны в количестве 50 кг на 1 т пыли, содержащие 29 % свинца и 15 % цинка. Процесс прокалки пыли с известью можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные продукты для извлечения цинка и свинца. После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть востребован в черной металлургии. Использованный подход имеет ряд технологических преимуществ по сравнению с известной технологией вельцевания цинксодержащих металлургических пылей. В частности, процесс протекает при более низкой температуре (1000 °С) по сравнению с известной технологией (1250 °С), исключается вторая стадия вельцевания, необходимая для очистки от галогенидов поступающего на выщелачивание оксида цинка, значительно сокращается расход кокса, а также упрощается очистка газов от пыли из-за уменьшения количества возгонов в 6–8 раз.

Ключевые слова: феррит цинка, феррит кальция, оксид кальция, оксид цинка, термодинамический анализ, вельц-процесс.

Якорнов С.А. – канд. техн. наук, зам. техн. директора ООО «УГМК-Холдинг»

(624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1). E-mail: l.samohvalova@ugmk.com.

Панышин А.М. – докт. техн. наук, техн. директор ООО «УГМК-Холдинг». E-mail: d.kuritsyna@ugmk.com.

Грудинский П.И. – мл. науч. сотр. лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья ИМЕТ РАН (119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел: (499) 135-63-16. E-mail: gpi_lab3@imet.ac.ru.

Дюбанов В.Г. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр., зав. лабораторией физикохимии и технологии переработки железорудного сырья ИМЕТ РАН. Тел: (499) 135-63-67. E-mail: dyuba@imet.ac.ru.

Леонтьев Л.И. – академик, гл. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: leontev@imet.ac.ru.

Козлов П.А. – докт. техн. наук, проф., советник техн. директора ООО «УГМК-Холдинг», зам. директора НИПИ ТУ УГМК по науке, нач-к инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод» (454008, г. Челябинск, ул. Свердловский тракт, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Ивакин Д.А. – канд. техн. наук, нач-к технологического бюро инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод». E-mail: dai@zinc.ru.

Для цитирования: Якорнов С.А., Панышин А.М., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33.

Yakornov S.A., Pan'shin A.M., Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A., Ivakin D.A.

Thermodynamic analysis of zinc ferrite decomposition in electric arc furnace dust by lime

The paper studies the scientific basis of the pyrometallurgical treatment process for electric steelmaking dust containing zinc ferrites. Thermodynamic analysis of zinc ferrite decomposition by lime was performed. According to the calculated data analysis, dust requires

adding at least 46 % of CaO to decompose more than 90 % of $ZnFe_2O_4$, and at least 60 % of CaO to decompose more than 95 % of $ZnFe_2O_4$. The calculation results were verified by the laboratory furnace experiments. Experimental dust calcination in air with lime added up to 60 % of dust mass at a temperature of 1000 °C and a holding time of 4 h confirmed that zinc ferrite is decomposed by calcium oxide with the formation of zinc oxide and dicalcium ferrite. In addition, 50 kg of sublimates per 1 ton of dust were obtained containing 29 % of lead and 15 % of zinc. Dust calcination with the addition of lime can be used to transform zinc from ferrite to a soluble oxide form. Intermediate products resulting from calcination can be used for zinc and lead recovery. After zinc leaching it is possible to obtain the iron-containing product applicable in ferrous metallurgy. The approach has a variety of technological advantages in comparison with the known Waelz process. In particular, calcination with lime requires lower temperature (1000 °C) than the known technology (1250 °C), it eliminates the second stage of Waelz treatment necessary to purify zinc oxide fed for leaching from halides, significantly reduces coke consumption and simplifies gas cleaning from dust due to the 6–8 times lower quantity of sublimates.

Keywords: zinc ferrite, dicalcium ferrite, calcium oxide, zinc oxide, thermodynamic analysis, Waelz process.

Yakornov S.A. – Cand. Sci. (Tech.), deputy chief technology officer of LLC «UGMK-Holding» (624091, Russia, Sverdlovsk region, Verkhnyaya Pyshma, Uspenskii pr., 1). E-mail: l.samohvalova@ugmk.com.

Pan'shin A.M. – Dr. Sci. (Tech.), chief technology officer of LLC «UGMK-Holding». E-mail: d.kuritsyna@ugmk.com.

Grudinsky P.I. – junior research scientist of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of Institute of Metallurgy and Materials Science n.a. A.A. Baikov (IMET RAS) of Russian Academy of Sciences (119334, Russia, Moscow, Leninskii pr., 49). E-mail: gpi_lab3@imet.ac.ru.

Dyubanov V.G. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist, chief of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of IMET RAS. E-mail: dyuba@imet.ac.ru.

Leont'ev L.I. – Academician of RAS, chief research scientist of physicochemistry and technology of iron ore raw materials processing Department of IMET RAS. E-mail: lleontev@imet.ac.ru.

Kozlov P.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., adviser to chief technology officer of LLC «UGMK-Holding», deputy director of research of NIPI TU UGMK, chief of Engineering Centre of JSC «Chelyabinsk Zinc Plant» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovskii trakt str., 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Ivakin D.A. – Cand. Sci. (Tech.), chief of technological office of Engineering Centre of JSC «Chelyabinsk Zinc Plant». E-mail: dai@zinc.ru.

Citation: Yakornov S.A., Pan'shin A.M., Grudinsky P.I., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Termodinamicheskii analiz razlozheniya ferrita tsinka v pyli elektrodugovoi plavki stali izvest'yu. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-28-33.

Введение

Пыли электродуговых печей (ЭДП) сталеплавильного производства являются отходами IV класса опасности. Их накопление может привести к тяжелым экологическим последствиям для окружающей среды. Из многообразия [1–14] разработанных в мире технологий для переработки пылей ЭДП наиболее эффективным процессом является вельцевание. По некоторым оценкам, в мировой производственной практике методом вельцевания перерабатывают около 85 % от всего объема вовлеченных в рециклинг пылей ЭДП. Переработка пылей ЭДП гидromеталлургическим способом затруднена — основным фактором, не позволяющим коммерчески выгодно использовать его для этих целей, является высокое содержание трудно разлагаемого феррита цинка. Хлор и фтор, которые не удаляются в ходе процессов выщелачивания, при дальнейшем электролитическом выделении цинка также создают дополнительные проблемы,

связанные с разрушением катода и анода, а также отделением цинка от катода [15].

В практике вельцевания разложение феррита цинка обеспечивается карботермическим восстановлением при температурах выше 1250 °C [16]. При этом применяется дорогостоящий кокс (до 200 кг/т_{пыли}). Для разложения $ZnFe_2O_4$ в различных материалах в мире также были разработаны схемы переработки с предварительной прокалкой при более низких температурах в присутствии Na_2CO_3 [17], карботермическим восстановлением в слабовосстановительной атмосфере [18], обжигом совместно с элементарной серой [19] и др. В работах [20, 21] для снижения ферритообразования, а также для разложения ферритов цинка и кадмия было предложено использовать при обжиге цинковых концентратов оксид кальция.

В настоящей работе оксид кальция был опробован в качестве компонента, способствующего

разложению феррита цинка в пыли ЭДП в ходе пирометаллургической переработки без использования коксовой мелочи с удалением хлора и фтора. Возможность такой пирометаллургической переработки была проверена путем термодинамических расчетов и экспериментов на лабораторной печи.

Методика исследований

Расчеты необходимого количества извести для разложения $ZnFe_2O_4$ были выполнены с помощью программного обеспечения «HSC Chemistry 5.11» [22]. Равновесный состав компонентов определяли методом минимизации свободной энергии Гиббса для изобарно-изотермических условий. Равновесные состояния были рассчитаны при температуре $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и общем давлении $P = 1\text{ атм}$. Расчет проводили на 100 кг пыли ЭДП. Была задана газовая фаза состава 20 % $O_2 + 80\text{ } \% N_2$. Эксперимент по результатам расчетов был осуществлен в лабораторной печи на воздухе.

Элементный состав образцов пыли и клинкера изучали методами атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью приборов «Jobin-Yvon Ultima 2» (Франция), «Therm Fisher Scientific

iCE3500» (США) и «ARL QUANT'X» (Швейцария) соответственно. Содержание серы и углерода определяли прибором «Leco CS-400» (США). Фазовый состав образцов исследовали с использованием дифрактометра «ARL X'TRA» (Швейцария) с рентгеновским излучением CuK_α . Анализ железосодержащих фаз проводили на мессбауэровском спектрометре «Ms-1104Em» (Россия) в режиме постоянных ускорений с источником $Co-57$ в матрице Rh.

Результаты и их обсуждение

Элементный состав пыли электродуговой печи представлен ниже, %:

Fe.....	19,57	C.....	1,68
Zn.....	21,46	Cl.....	2,41
Pb.....	1,59	Na.....	6,36
Ca.....	7,59	Al.....	0,61
Si.....	3,56	P.....	0,25
Mn.....	3,11	Cr.....	0,42
K.....	2,75	Cu.....	0,28
Mg.....	1,54	Ti.....	0,12
S.....	0,88		

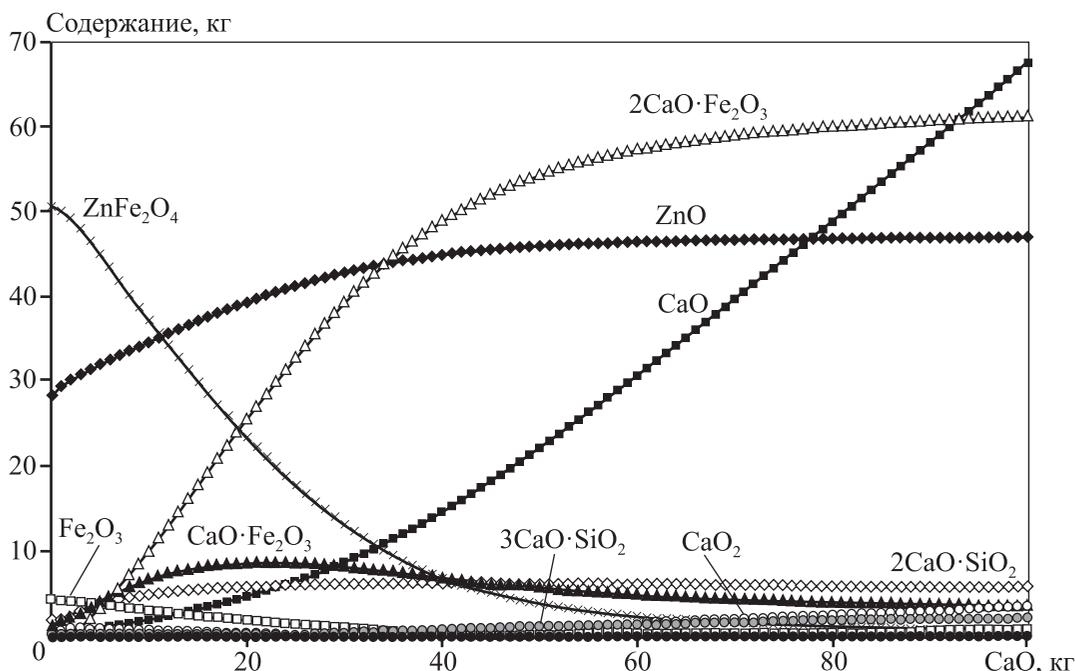


Рис. 1. Зависимость равновесных содержаний соединений на основе Zn, Ca и Fe в пыли ЭДП от количества добавляемого CaO в окислительных условиях при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Рентгенофазовый анализ показал, что в пыли содержатся фазы франклинита ($ZnFe_2O_4$), цинкита (ZnO), магнетита (Fe_3O_4), графита (C), хлорида натрия ($NaCl$) и хлорида калия (KCl). Линии спектра, которые не удалось достоверно отнести к фазам, больше всего соответствуют по параметрам соединениям $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, Mn_2O_3 , PbO .

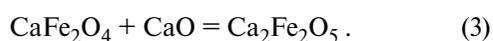
Анализ фаз железа пыли методом мессбауэровской спектроскопии свидетельствует, что 66 % атомов железа входят в состав $ZnFe_2O_4$, а 34 % — в состав Fe_3O_4 .

На основании данных химического анализа, рентгенофазового анализа с расчетом методом Ритвелда и анализа фаз железа мессбауэровским методом, состав пыли ЭДП для дальнейших термодинамических расчетов был принят следующим (компоненты малых содержаний не учитывали), %: 51,1 $ZnFe_2O_4$; 30 ZnO ; 2,9 Fe_3O_4 ; 7,6 $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$; 1,9 $NaCl$; 1,2 KCl ; 2,5 C ; 0,4 PbO ; 2,4 Mn_2O_3 .

На рис. 1 показана зависимость равновесных количеств соединений на основе цинка, железа и кальция в пыли от массы добавляемого CaO .

Термодинамические расчеты свидетельствуют о возможности перехода оксида цинка в самостоятельную фазу. С помощью расчетов установлено, что для разложения более чем 90 % $ZnFe_2O_4$ необходимо добавить не менее 46 % CaO , а для разложения более чем 95 % $ZnFe_2O_4$ — не менее 60 % CaO .

Разложение феррита цинка оксидом кальция протекает по реакциям



Кроме того, термодинамические расчеты показали возможность возгонки практически всего хлора и фтора — в основном в виде галогенидов натрия, калия и цинка, а также свинца в виде хлорида и оксида.

На рис. 2 показано влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакций (1)–(3). Как следует из приведенных данных, протекание этих реакций термодинамически возможно. Наиболее вероятным является протекание реакции образования двухкальциевого феррита.

На основании расчетов был выполнен эксперимент в лабораторной печи. Пыль ЭДП была сме-

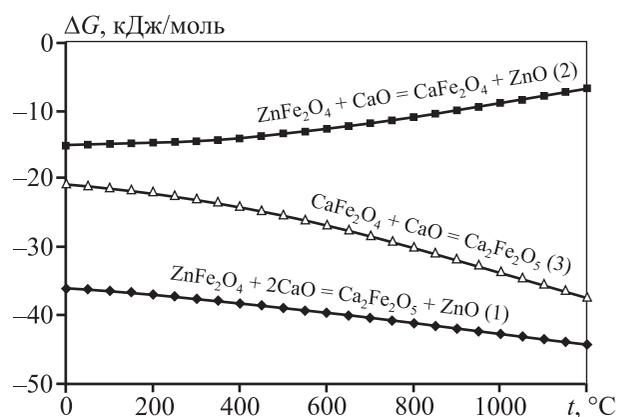


Рис. 2. Влияние температуры на изменение энергии Гиббса реакций (1)–(3)

шана с порошкообразной известью в количестве 60 % от массы пыли, при этом содержание CaO в извести составляло 79 %. Предварительно гранулированная и подсушенная смесь была прокалена в лабораторной вращающейся печи на воздухе при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Элементный состав полученного клинкера представлен ниже, %:

Fe.....	12,61	C	0,15
Zn	14,93	Cl	0,02
Ca	30,37	Pb.....	0,14
Si.....	4,37	Al.....	0,53
Mn.....	1,77	P.....	0,13
K.....	0,50	Cr.....	0,23
Mg	0,71	Cu.....	0,19
S.....	1,97		

Согласно данным рентгенофазового анализа, в клинкере содержатся фазы двухкальциевого феррита ($Ca_2Fe_2O_5$), франклинита ($ZnFe_2O_4$), цинкита (ZnO), двухкальциевого силиката (Ca_2SiO_4), сульфата кальция ($CaSO_4$). Расчет мессбауэровского спектра клинкера показал следующее распределение атомов железа: 19 % — в составе $ZnFe_2O_4$ и 81 % — в составе $Ca_2Fe_2O_5$. Результаты свидетельствуют о разложении феррита цинка по наиболее термодинамически вероятной реакции (1). Выход возгонов составил 50 кг на 1 т пыли ЭДП, возгоны содержали, %: 29 Pb , 15 Zn , 17 Cl , 0,2 F , 0,5 Fe , 3 CaO , 5 ($K + Na$).

Таким образом, исследования элементного и фазового составов образцов показали, что в процессе 4-часовой прокалики пыли ЭДП совместно

с 60 % извести при $t = 1000$ °С наблюдались увеличение количества цинка в растворимой форме и возгонка галогенидов, большей части свинца и щелочных металлов. Однако полного перехода цинка в растворимую форму не произошло, что и было предсказано на основании результатов расчетов, графически показанных на рис. 1. Для полного перевода феррита цинка в растворимую форму оксида необходимо повысить расход извести.

Заключение

Проведенные исследования показали, что процесс прокалки пыли электродуговой плавки стали в присутствии извести можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные продукты для извлечения цинка (клинкер) и свинца (возгоны). После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть использован в черной металлургии.

Предлагаемый процесс по сравнению с известной технологией вельцевания, где в качестве восстановителя применяется кокс, а в возгоны кроме галогенидов и свинца также переходит цинк, имеет следующие преимущества:

— количество цинка в шихте практически не изменяется в течение всего процесса (цинк остается в клинкере);

— в печи протекает процесс, в ходе которого оксид цинка в ферритной структуре отделяется в виде ZnO посредством реакции с CaO и образованием стабильного $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$;

— практически не расходуется в качестве восстановителя кокс;

— исключается вторая стадия вельцевания, необходимая для очистки от галогенидов оксида цинка, поступающего на выщелачивание;

— остатком выщелачивания является $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — эффективный компонент шлака для производства стали;

— процесс протекает при более низкой температуре (1000 °С) по сравнению с известной технологией (1250 °С);

— упрощается система очистки газов от пыли (выход возгонов сокращается в 6—8 раз);

— образующиеся возгоны имеют высокое содержание свинца и могут непосредственно направляться в свинцовое производство.

Литература / References

1. *Maccagni M.G.* INDUTEC®/EZINEX® integrate process on secondary zinc-bearing materials. *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 2. P. 133—140. DOI: 10.1007/s40831-016-0041-0.
2. *Roth J.L., Frieden R., Hansmann T., Monai J., Solvi M.* PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. *Rev. Metall.* 2001. Vol. 98. No. 11. P. 987—996. DOI: 10.1051/metal:2001140.
3. *Verscheure K., Van Camp M., Blanpain B., Wollants P., Hayes P., Jak E.* Continuous fuming of zinc-bearing residues. Part II. The submerged-plasma zinc-fuming process. *Metall. Trans. B.* 2007. Vol. 38B. P. 21—33. DOI: 10.1007/s11663-006-9010-5.
4. *Tateishi M., Fujimoto H., Harada T., Sugitatsu H.* Development of EAF dust recycling and melting technology using the coal-based FASTMELT® process. URL: http://midrex.com/assets/user/media/Development_of_EAF_Dust_Recycling.pdf (accessed: 03.04.2017).
5. *Nakayama M.* New EAF dust treatment process: ESRF. URL: http://steelplantech.com/wp-content/uploads/2013/11/201105_EAF_DustTreatment_byNewProcess.pdf (accessed: 03.04.2017).
6. *Grieshaber K.W., Philipp C.T., Bennett G.F.* Process for recycling spent potliner and electric arc furnace dust into commercial products using oxygen enrichment. *Waste Management.* 1994. Vol. 14. No. 3—4. P. 267—276. DOI: 10.1016/0956-053X(94)90072-8.
7. *Amer S., Figueiredo J.M., Luis A.* The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LENTI process by solvent extraction with di(-2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy.* 1995. Vol. 37. No. 3. P. 323—337. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00040-A.
8. *Bratina J.E., Lenti K.M.* PIZO furnace demonstration operation for processing of EAF Dust. URL: <http://pizotech.com/AISI%20May%2007.doc> (accessed: 03.04.2017).
9. *Youcai Z., Stanforth R.* Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 80. Iss. 1—3 P. 223—240. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00305-8.
10. *Shawabkeh R.A.* Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 104. P. 61—65. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.04.014.
11. *Dutra A., Paiva P., Tavares L.* Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 478—485. DOI: 10.1016/j.mineng.2005.08.013.

12. Cruells M., Roca A., Nunez C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. 1992. Vol. 31. No 3. P. 213–231. DOI: 10.1016/0304-386X(92)90119-K.
13. Lenz D.M., Martins F.B. Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions. *Matéria* (Rio de Janeiro). 2007. Vol. 12. No. 3. P. 503–509. DOI: 10.1590/S1517-70762007000300011.
14. Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 141. P. 33–36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.079.
15. Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kubasov V.L., Kolesnikov A.V. *Gidrometallurgiya tsinka (ochistka rastvorov i elektroliz) [Zinc hydrometallurgy (solution purification and electrowinning)]*. Moscow: Ruda i Metally, 2006.
16. Kozlov P.A. *The Waelz Process*. Moscow: Ore and metals publishing house, 2003.
17. Holloway P.C., Etsell T.H. Recovery of zinc, gallium and indium from La Oroya zinc ferrite using Na_2CO_3 roasting. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C. Miner. Process. Extr. Metall.* 2008. Vol. 117. No. 7. P. 137–146. DOI: 10.1179/174328508X283478.
18. Wu C.C., Chang F.C., Chen W.S., Tsai M.S., Wang Y.N. Reduction behavior of zinc ferrite in EAF-dust recycling with CO gas as a reducing agent. *J. Environ. Manage.* 2014. Vol. 143. P. 208–213. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.04.005.
19. Zhang Y., Yu X., Li X. Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109. P. 211–214. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.07.002.
20. Ageenkov V.G., Toropova T.G. K voprosu o ferritizatsii tsinka [The question of zinc ferritization]. *Tsvetnye metally*. 1956. No. 5. P. 50–54.
21. Sergeev G.I., Lykasov A.A., Khudyakov I.F., Guseva O.A., Gorbashov V.V. O povyshenii izvlecheniya kadmiya pri obzhige tsinkovykh konsentratov s dobavkoi oksida kal'tsiya [Increasing cadmium extraction during roasting of zinc concentrates with calcium oxide addition]. *Tsvetnye metally*. 1983. No. 2. P. 24–26.
22. Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ «ОКИСЛЕННАЯ МЕДНАЯ РУДА–СЕРА»

© 2017 г. **А.К. Серикбаева, К.Ж. Жумашев, Ф.А. Бердикулова, Ш.К. Акильбекова**

Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга
им. Ш. Есенова (КГУТИ), г. Актау, Респ. Казахстан

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (ХМИ), г. Караганда, Респ. Казахстан
Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
(НЦ КПМС РК), г. Алматы, Респ. Казахстан

Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева (КазННТУ), г. Алматы, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 04.10.16 г., доработана 19.07.17 г., подписана в печать 20.07.17 г.

Объектами исследования служили окисленная медная руда Жезказганского месторождения и техническая сера – отход нефтепромышленности. Для выявления возможности сульфидирования окисленных медных руд с серой изучена система «окисленная медная руда–сера». Ввиду истощения сульфидных медных минералов в производство вовлекается окисленная медная руда. Для повышения эффективности извлечения меди из данного вида сырья многие исследования направлены на проведение сульфидирования окисленных медных минералов. Немаловажно изучение процесса сульфидирования окисленных медных руд с технической серой – отходом нефтепромышленности. Термодинамическая оценка реакции сульфидирования оксидов металлов с использованием сероводорода, серы или других серосодержащих соединений вызывает интерес в плане подготовки металлургического сырья к обогащению. Применение технической серы одновременно решает проблемы нефтепромышленности. Система «окисленная медная руда–сера» была исследована с помощью термического и рентгенодифрактометрического анализов. Термический анализ выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdelyi фирмы MOM (Венгрия). В связи с особенностью свойств серы (низкие температуры плавления и кипения), включенной в состав шихты (невысокая температура взаимодействия), прогревание ряда образцов ограничивалось пределами 20–650 °С. Режим нагревания – динамический, эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 100 мг. Установлено, что взаимодействие серы с окисленными минералами меди в условиях неизотермического нагрева реакционной смеси происходит в интервале температур 160–350 °С и реакция сульфидирования сопровождается выделением тепла и сернистого ангидрида. Результаты рентгенодифрактометрического анализа продуктов после термического взаимодействия подтверждают образование сульфида меди.

Ключевые слова: сера, сульфидирование, термогравиметрия, окисленная медная руда, сульфидизатор, дериватограмма, рентгенодифрактометрический анализ.

Серикбаева А.К. – канд. техн. наук, зав. кафедрой экологии и химических технологий КГУТИ (130003, Респ. Казахстан, Мангистауская обл., г. Актау, 32 микрорайон). E-mail: akm_rgp@mail.ru.

Жумашев К.Ж. – докт. техн. наук, зав. лабораторией физико-химии комплексного использования конденсированных отходов ХМИ (470032, Респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова, 63). E-mail: innovaciya_zh@mail.ru.

Бердикулова Ф.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. отдела НИОКР НЦ КПМС РК (050036, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Акильбекова Ш.К. – канд. техн. наук., лектор кафедры металлургии и обогащения полезных ископаемых КазННТУ (050013, Респ. Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22а). E-mail: cadikova74@mail.ru.

Для цитирования: Серикбаева А.К., Жумашев К.Ж., Бердикулова Ф.А., Акильбекова Ш.К. Изучение фазовых превращений в системе «окисленная медная руда–сера» // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-34-41.

Serikbayeva A.K., Zhumashev K.Zh., Berdikulova F.A., Akilbekova Sh.K.

Study of phase transformations in oxidized copper ore – sulfur system

The object of the study was oxidized copper ore of the Zhezkazgan deposit and technical sulfur, oil industry waste. The oxidized copper ore – sulfur system was studied to explore the possibility of sulfidation of oxidized copper ores with sulfur. Oxidized copper ore is involved in production in view of depleted sulfide copper minerals. Many studies focuses on the sulfidation of oxidized copper minerals in order to improve the efficiency of copper extraction from this type of feed. It is also important to study the sulfidation of oxidized

copper ores with technical sulfur as an oil industry waste. The thermodynamic evaluation of metal oxides sulfidation using hydrogen sulfide, sulfur or other sulfur-containing compounds is of interest in terms of preparing metallurgical raw materials for enrichment. The use of technical sulfur also solves the oil industry problems. Thermal and X-ray diffraction analyzes were used to study the oxidized copper ore – sulfur system. Thermal analysis was performed on the Q-1000/D derivatograph (F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey system) manufactured by MOM, Hungary. Due to the peculiar thermal behavior of sulfur (low melting and boiling points) included in the charge composition (low interaction temperature) the heating temperature of a number of samples was limited to 20–650 °C. Heating was performed in a dynamic mode with calcined Al₂O₃ as a reference substance and a test charge of 100 mg. It was found that sulfur reacts with oxidized copper minerals at the non-isothermal heating of the reaction mixture in the temperature range 160–350 °C, and the sulfidation reaction is accompanied by the release of heat and sulfur dioxide. The results of X-ray diffraction analysis of products after thermal interaction confirm the copper sulfide formation.

Keywords: sulfur, sulfidation, thermogravimetric analysis, oxidized copper ore, sulfidizer, thermogram, X-ray diffraction analysis.

Serikbayeva A.K. – Cand. Sci. (Tech.), head of the Department «Ecology and chemical technology», Caspian State University of Technologies and Engineering n.a. Sh. Esenov (130003, Republic of Kazakhstan, Mangystan region, Aktau, 32 microdistrict). E-mail: akm_rgp@mail.ru.

Zhumashev K.Zh. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Laboratory of physics and chemistry of complex use of condensed waste, Chemical and Metallurgical Institute n.a. J. Abishev (470032, Republic of Kazakhstan, Karaganda, Yermekova str., 63). E-mail: innovaciya_zh@mail.ru.

Berdikulova F.A. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher, National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan (050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, Zhandosov str., 67). E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Akilbekova Sh.K. – Cand. Sci. (Tech.), lecturer of Department of metallurgy and mineral processing, Kazakh National Research Technical University n.a. K.I. Satpayev (050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, Satpayev str., 22a). E-mail: cadikova74@mail.ru.

Citation: Serikbayeva A.K., Zhumashev K.Zh., Berdikulova F.A., Akilbekova Sh.K. Izuchenie fazovykh prevrashchenii v sisteme «okislennaya mednaya ruda – sera». *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 34–41.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-34-41.

Введение

Смешанная окисленная медная руда Жезказганского месторождения представлена оксидами, сульфатами и карбонатами [1]. Из полезных компонентов в ней присутствуют медь (в количестве 0,96 %), серебро (10 г/т) и редкие металлы. Содержащиеся в руде цинк, свинец, золото, селен, теллур, молибден и рений встречаются в виде собственных минералов или же в качестве изоморфных примесей в халькопирите, пирите и молибдените [2].

Существует множество способов переработки таких руд — самыми распространенными являются прямая классическая схема флотации, схема Мостовича, сорбционно-флотационная технология, сегрегационный обжиг, кучное выщелачивание, биотехнология, экстракционно-флотационная схема [3–5].

В качестве альтернативного метода переработки окисленных медных руд, в плане обеспечения комплексности извлечения тяжелых цветных металлов при обогащении, может быть рассмотрена предварительная сульфидизация элементной серой. Термодинамическая оценка реакции сульфидирования оксидов металлов с использованием сероводорода, серы или других серосодержащих соединений [6–13] вызывает интерес в плане подготовки металлургического сырья к обогащению.

Наибольшее распространение процесс сульфидирования получил в производстве никеля [6], где при шахтной плавке окисленных никелевых руд никель отделяется от пустой породы переводом его в относительно богатые штейны (содержание Ni — до 22 %). Расход сульфидизаторов, в качестве которых применяются гипс (CaSO₄·2H₂O) и пирит (FeS₂), составляет 57 % от массы шихты. Также при обогащении руд для подготовки окисленных минералов перед флотацией проводят обработку с сульфидом натрия. Замена сложных и дорогих сульфидизаторов элементной серой имеет преимущество с точки зрения сокращения материального потока и расхода восстановителя — углерода, используемого для получения сульфидов из сульфатов, а также снижения температуры взаимодействия. Кроме того, имеется большой хранимый запас технической серы в нефтепромышленности, что связано с определенными проблемами утилизации и охраны окружающей среды.

Известны работы по сульфидированию оксида и арсенатов свинца серой [7, 8]. Автором [9] приведены результаты сульфидирования свинцовой пыли серой, причем процесс рекомендован для получения мышьяка в нетоксичной сульфидной форме. По мнению авторов указанных работ, то-

Таблица 1
Фазовый анализ меди
в рудах месторождения Бозшаколь

Cu, %		
В окисленных минералах	В виде сульфидов	Общее
0,486	0,266	0,752

похимические реакции сульфидирования элементной серой протекают по мере образования жидкой и газообразной серы, что связано с ускорением процесса диффузии.

Ранее нами экспериментальным путем был определен оптимальный расход серы для сульфидирования медных минералов в зависимости от массы руды (на основании результатов химических фазовых анализов проб до и после сульфидирования) [14, 15].

В данной работе представлены результаты исследований фазовых превращений в системе «окисленная медная руда с небольшим содержанием халькопирита — техническая сера» при неизотермическом нагревании реакционных смесей.

Состав изучаемой руды приведен в табл. 1.

Методика эксперимента

Термический анализ был выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы MOM (Венгрия).

Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрической (TG) и дифференциальной термогравиметрической (DTG), являющимися производными от TG-функции.

Съемка осуществлялась в воздушной среде в диапазоне температур 20—1000 °С. В связи с особенностью физических свойств серы (низкие температуры плавления и кипения) и невысокой температурой взаимодействия нагрев образцов в неизотермических условиях ограничивался пределами $t = 20 \div 650$ °С. Скорость нагрева — $dt/d\tau = 10$ °С/мин, эталонное вещество — прокаленный Al_2O_3 , навеска образца смесей — 100 мг.

Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой, мкВ: ДТА — 250, DTG — 500, T — 500, TG — 100, — при чувствительности воспроизведения линии 500 мкВ, навеска образца — 500 мг.

Интерпретацию термического поведения порошковой пробы проводили по численным значениям интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с помощью сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий. При расшифровке диаграмм термического анализа, минералогической интерпретации кривых и объяснении термического поведения изученных систем использовали литературные источники [16—18].

Обсуждение результатов

Результаты термического анализа системы «окисленная медная руда — сера» показали некоторое различие в термическом поведении исследуемых материалов.

Термический анализ исходной изучаемой окисленной медной руды месторождения Бозшаколь при динамическом нагревании в пределах 20—1000 °С выявил ряд эффектов, вызванных выделением тепла (экзоэффекты) и, наоборот, поглощением тепла (эндоэффекты) (рис. 1).

Эндотермические реакции в большинстве случаев связаны с процессами диссоциации минеральных включений, входящих в состав изучаемой руды. Экзотермическое проявление, отмеченное в интервале $t = 345 \div 505$ °С, обусловлено окислением железа кислородом воздуха с образованием сульфата по предполагаемому уравнению реакции, а также частичным окислением серы шихты, что подтверждается прибавкой массы на кривой TG и наличием SO_2 в газовой фазе:

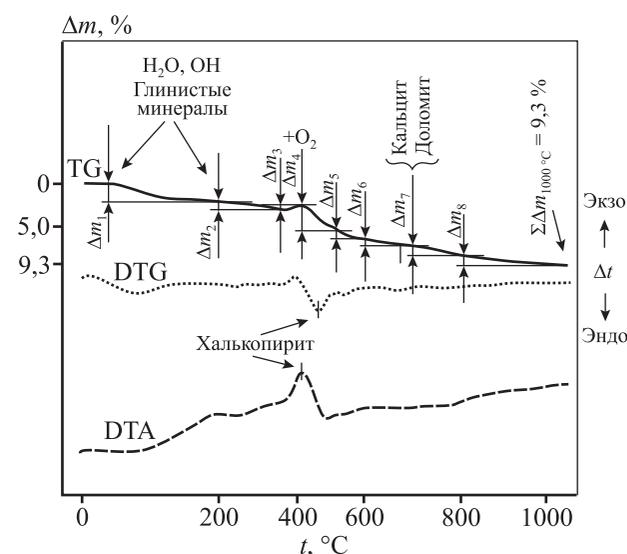
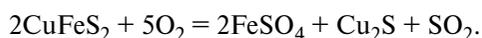


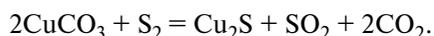
Рис. 1. Дериватограмма окисленной медной руды



На каждом этапе термохимического преобразования объекта исследования на термогравиметрической кривой (в соответствующих пределах температур) наблюдаются изменения массы образца из-за выделения летучих соединений (H_2O , SO_2 , CO_2) и тонкодисперсных частиц из продукта обжига (см. рис. 1). Термогравиметрические параметры разложения исходной руды следующие, %: $\Delta m_1 = -2,1$ (H_2O); $\Delta m_2 = -0,9$ (ОН); $\Delta m_3 = +0,5$ (O_2); $\Delta m_4 = -2,9$ (SO_2); $\Delta m_5 = -0,9$ (SO_2); $\Delta m_6 = -0,9$ (ОН); $\Delta m_7 = -1,0$ (CO_2); $\Delta m_8 = -1,1$ (SO_2 + сублимация); $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 9,3$ %. При этом обратное увеличение массы образца происходит за счет окисления кислородом воздуха. Номенклатура летучих соединений, образованных при нагревании, %: $\text{H}_2\text{O} = -3,9$; ОН = $-1,8$; $\text{SO}_2 = -4,3$; $\text{CO}_2 = -1,0$; сублимация = $-0,6$; кислород = $+0,5$; $\Sigma \Delta m_{1000^\circ\text{C}} = 9,3$ %. Причиной выделения CO_2 может быть наличие в руде карбонатов меди и железа, которые термически разлагаются при $t > 300^\circ\text{C}$.

По данным термогравиметрических измерений минеральный состав термически активных компонентов пробы следующий, %: монтмориллонит — 10,6; гидрослюда — 7,8; кальцит — 1,1; доломит — 1,0; халькопирит — 0,768 (расчет произведен исходя из содержания сульфидной меди — 0,266 %). Термически инертные вещества составляют ~70 % (кремнезем).

На дериватограмме шихты (рис. 2), состоящей из окисленной руды и серы в отношении 1,0 : 0,05, удаление как свободной, так и кристаллизационной воды особо не проявляется, что, видимо, связано незначительным ее содержанием в шихте. При этом наблюдаются смещение основного эндоэффекта в сторону низкой температуры и его более яркое проявление, чем на рис. 1, что объясняется окислением и количеством серы с образованием диоксидов кислородными соединениями меди по уравнению реакции



Преобразование тетрагонального халькопирита в кубическую форму при $t = 550 \div 620^\circ\text{C}$ описывается в работе [19]. В качестве активатора процессов автор [20] предлагает использовать элементную серу, способствующую эффективному разложению сложных сульфидов при более низкой температуре. В различных литературных источниках приводятся данные о протекании диссоциации халь-

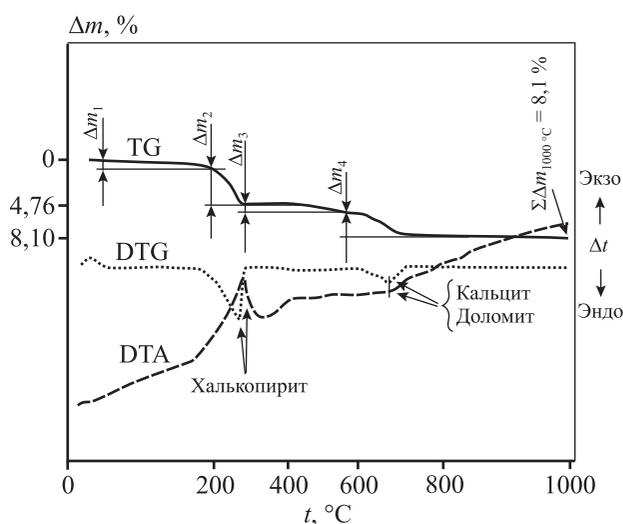


Рис. 2. Дериватограмма шихты, включающей окисленную руду и серу (1 : 0,05)

копирита, начиная от температуры 450°C , и пирита — от 650°C [21, 22]. По данным [23], сульфидирование халькопирита с элементной серой с образованием CuS и FeS_2 происходит в интервале $t = 325 \div 500^\circ\text{C}$, а при больших температурах существуют формы Cu_5FeS_6 и FeS_2 . Однако в данном случае применение результатов этих исследований к объяснению природы основного эндоэффекта нецелесообразно, поскольку содержание меди в халькопирите намного меньше, чем в окисленных минералах, и выводы авторов вышеуказанных работ противоречат результатам других исследований [7]. Температура разложения пирита, по данным [7], на кривой ДТА происходит при $t = 500 \div 550 \div 580^\circ\text{C}$, где 550°C — пиковая температура.

В настоящей работе явно выраженный экзотермический пик на кривой ДТА (так же как и на кривой TG потеря массы — $\Delta m_2 = 3,81$ %, по сравнению с исходной рудой — 2,9 %) существует при $t > 160^\circ\text{C}$ (см. рис. 2), когда сера (4,7 % в шихте) находится в более подвижном жидком состоянии после распада полимерной формы, т.е. при заметной упругости паров. Потеря массы по TG и экзотермический эффект по ДТА с пиковой температурой 300°C свидетельствуют о взаимодействии окисленных минералов меди (большее сродство к сере) с серой.

Температурный интервал взаимодействия на кривой ДТА соответствует $t = 160 \div 350^\circ\text{C}$ с пиковой температурой $\sim 280^\circ\text{C}$. Наблюдается заметная потеря массы из-за выделения диоксидов серы, углерода за счет термической диссоциации карбонатов.

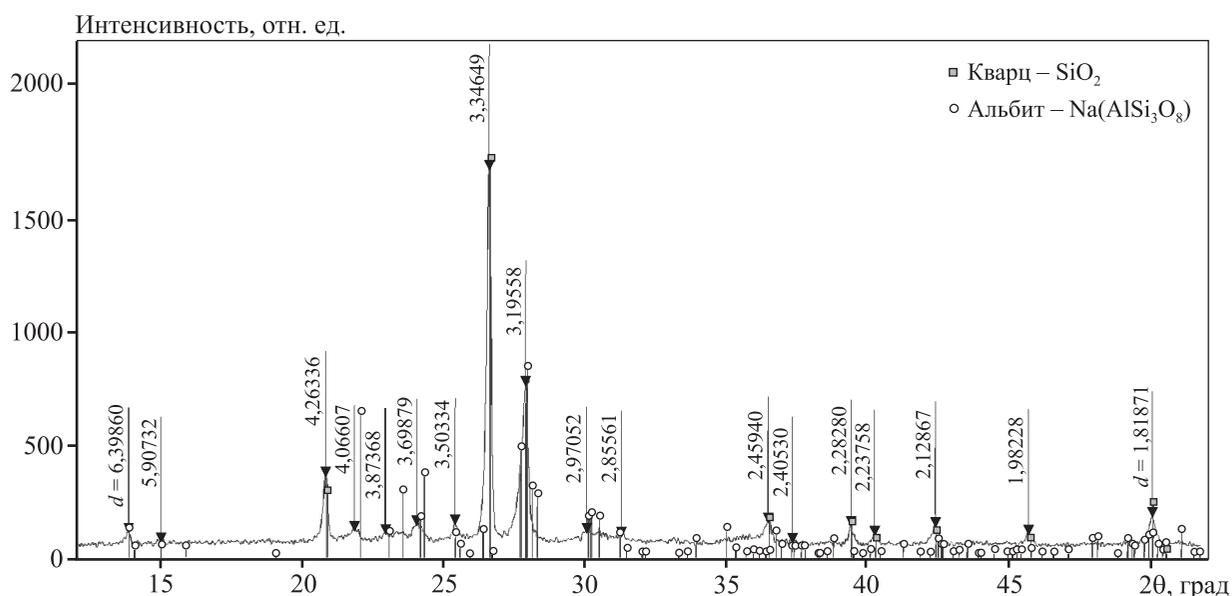


Рис. 3. Дифрактограмма обожженного материала (руда : сера = 1,0 : 0,05)
 На поле рисунка указаны межплоскостные расстояния (d , Å)

Термогравиметрическая кривая данного образца показала следующие выбросы из системы летучих продуктов обжига, %: $\Delta m_1 = 0,95$ (H_2O); $\Delta m_2 = 3,81$ (SO_2); $\Delta m_3 = 0,83$ (ОН); $\Delta m_4 = 2,5$ (CO_2); $\Sigma \Delta m_{1000}^{\circ C} = 8,1$. Здесь приведены количества молекулярной (0,95 %) и гидроксильной (0,83 %) воды, которые изменили теплосодержание системы.

Из этого следует следующий состав газового потока, образованного при нагреве реакционной смеси, %: $H_2O - 0,4$; ОН — 1,38; $SO_2 - 3,81$; $CO_2 - 2,5$; в сумме $\Sigma \Delta m_{1000}^{\circ C} = 8,1$ %.

Минеральный состав термически неактивных компонентов пробы, по результатам анализа, остался прежним (табл. 2).

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженной смеси при соотношении руда : сера = 1,0 : 0,05 показывают основную фазу в виде кварца. Сульфидной меди не выявлено, так как количество серы недостаточно для сульфидизации системы (см. табл. 2, рис. 3).

Утверждение о том, что основной экзотермический эффект на кривой ДТА относится к ре-

акции сульфидирования серой, подтверждается более ярким выражением вышеуказанных пиков на кривых ДТА и ТГ в случае увеличения расхода сульфидизатора до 0,2 частей (см. рис. 2 и 4). Об этом также свидетельствует увеличение количества SO_2 . Количественный состав газовой фазы несколько отличается от состава газа предыдущей пробы, %: $\Delta m_1 = 1,18$ (H_2O); $\Delta m_2 = 1,68$ (ОН-гидрок-

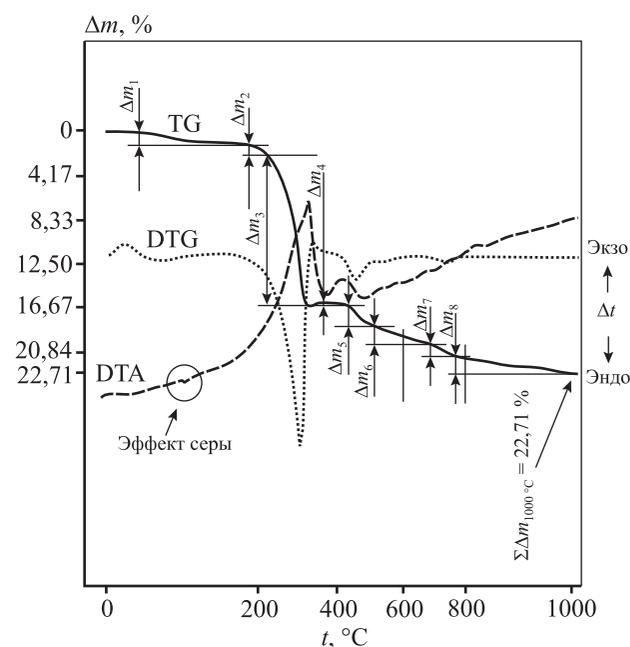


Рис. 4. Дериватограмма шихты, состоящей из окисленной руды с серой (1,0 : 0,2)

Таблица 2
Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Фаза	Формула	Концентрация, %
Кварц	SiO_2	61,7
Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	20,0

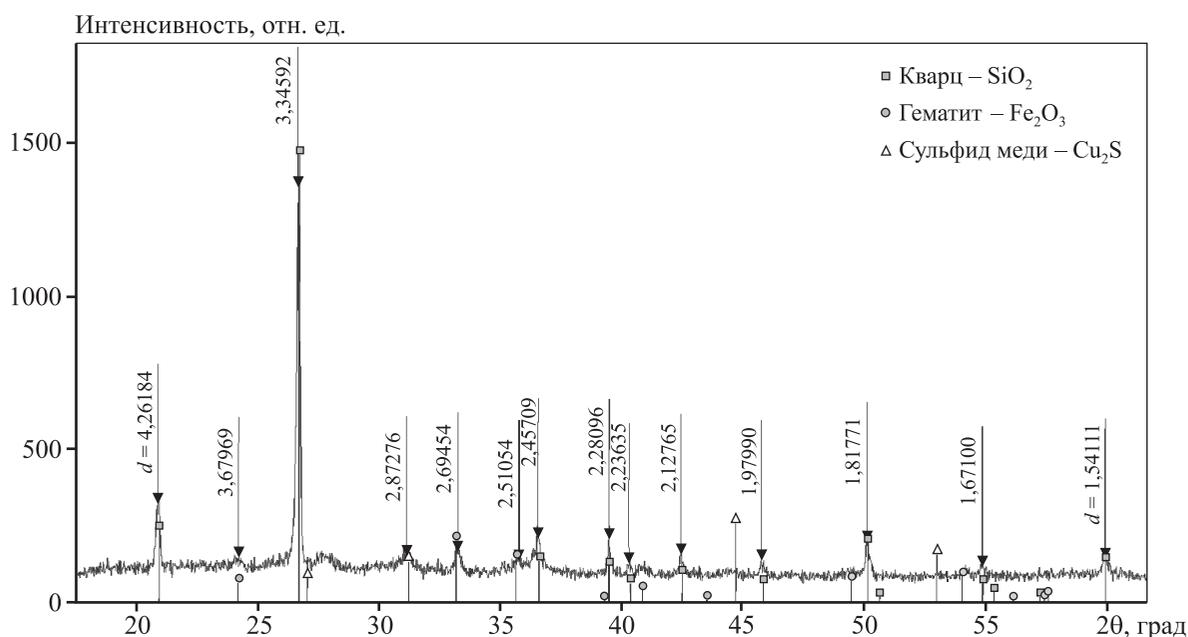


Рис. 5. Дифрактограмма обожженного материала (руда : сера = 1,0 : 0,2)
 На поле рисунка указаны межплоскостные расстояния (d , Å)

сильная вода); $\Delta m_3 = 14,08$ (SO_2); $\Delta m_4 = \pm 2,1$ (O_2); $\Delta m_5 = 1,70$ (SO_2); $\Delta m_6 = 1,59$ (S_2); $\Delta m_7 = 1,00$ (CO_2); $\Delta m_8 = 1,48$ (OH); $\Sigma \Delta m_{1000}^\circ\text{C} = 22,71$ %.

Количественный состав летучих продуктов соответствует, %: $\text{H}_2\text{O} - 1,18$; $\text{OH} - 4,75$; $\text{SO}_2 - 15,78$; $\text{CO}_2 - 1,00$; $\text{O}_2 - 0,21$; $\Sigma \Delta m_{1000}^\circ\text{C} = 22,71$ %. Более выраженное проявление $\Delta m_6 = 1,59$ %, видимо, относится к (OH), как это дают результаты расшифровки ДТА, а скорее всего, — к кипению (точка кипения $444,4^\circ\text{C}$) избытка элементарной серы.

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженного материала при соотношении окисленной руды и технической серы, составляющем 1,0 : 0,2 (рис. 5, табл. 3), свидетельствуют об образовании сульфидной меди. На рентгенограмме показаны интенсивные дифракционные линии кварца — SiO_2 ($d/n = 4,2618$ и $3,3459$ Å), гематита — Fe_2O_3 ($2,6945$ и $2,5105$ Å) и сульфида меди — Cu_2S ($2,8727$ и $1,9890$ Å).

Таблица 3

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа обожженного материала (руда + сера)

Фаза	Формула	Концентрация, %
Кварц	SiO_2	62,7
Гематит	Fe_2O_3	17,3
Сульфид меди	Cu_2S	8,2

Заключение

Таким образом, установлено, что взаимодействие серы с окисленными минералами меди в условиях неизотермического нагрева реакционной смеси происходит в интервале температур $160-350^\circ\text{C}$ и реакция сульфидирования сопровождается выделением тепла и сернистого ангидрида. Результаты рентгенодифрактометрического анализа продуктов после термического взаимодействия подтверждают образование сульфида меди.

Применение сульфидирования элементарной серой может быть использовано для различных целей, например подготовки окисленного сырья к обогащению или плавке в штейн.

Литература

1. Serikbayeva A.K, Zhumashev K., Janaliyeva N.Sh., Berdikulova F.A. Physicochemical properties of mixed oxide copper ore of Kazakhstan // Europ. J. Natur. History. 2015. No. 6. P. 43—46.
2. Минералого-петрографические и морфоструктурные особенности молибден-медного месторождения Актогай. URL: <http://www.kazntu.kz/ru/publication/print/746/6298> (дата обращения 01.12.2010).
3. Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов. М.: Недра, 1986.

4. *Омаров Б.Н., Юсупов Т.С., Бектурганов Н.С., Сим С.П.* Исследование процесса сульфидирования окисленных медных руд на стадии измельчения // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. 1993. No. 3. С. 96—101.
5. *Абрамов А.А.* Химия флотационных систем. М.: Недра, 1983.
6. *Серова Н.В., Китай А.Г., Брюквин В.А., Дьяченко В.Т.* Физико-химические исследования процесса сульфидирования окисленных никелевых руд элементной серой // Цвет. металлы. 2010. No. 11. С. 58—63.
7. *Жумашев К.Ж., Журинов М.Ж.* Основы извлечения мышьяка. Алматы: Гылым, 1992.
8. *Исабаев С.М.* Сульфидирование серой // Комплекс. исполъз. минер. сырья. 1980. No. 1. С. 15—16.
9. *Жумашев К.Ж.* Кинетика взаимодействия ортоарсенатов, оксидов свинца, цинка и мышьяка с серой // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. No.1. С. 176—177.
10. *Bolsaitis P., Nagata K.* Kinetics of sulfidization of iron oxide with SO₂—CO mixtures of high sulfur potential // Metall. Trans. 1980. Vol. 11. Iss. 2. P. 185—190.
11. *Доспаев М.М., Бектурганов Н.С., Баешов А.Б.* Способ переработки труднообогатимой окисленной медной руды: Пат. 22789 (РК). 2010.
12. *Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Кряжева Т.В., Куликов В.Ю.* Переработка техногенных отвалов окисленных медных руд Жезказганского месторождения методом электрохимического сульфидирования // Тр. Междунар. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 13—15 июня 2012 г.). Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2012. С. 216—222.
13. *Овсепян А.О., Мелконян М.Г., Тадевосян Д.Р.* Исследование процесса сульфидизации окисленных минералов меди на стадии измельчения // Вестн. ГИУА. Сер. Metallургия, материаловедение, недропользование. 2013. Т. 16. No. 1. С. 412—418.
14. *Серикбаева А.К., Джаналиева Н.Ш.* Термодинамическое обоснование взаимодействия в системе окисленная медная руда — сера // Вестн. КазНИТУ им. К.И. Сатпаева. 2016. No. 6. С. 415—419.
15. *Serikbayeva A., Berdikulova F., Zhumakynbay N., Toktarbay Zh., Wilson J.* Investigation into the sulphidation process of mineral and anthropogenic copper raw materials with elemental sulfur // Int. J. Chem. Sci. 2016. Vol. 14 (3). P. 1425—1432.
16. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974.
17. *Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О.* Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964.
18. *Фекличев В.Г.* Диагностические константы минералов: Справочник. М.: Недра, 1989.
19. *Чепуштанова Т.А., Луганов В.А., Мамырбаева К.К.* Изучение термического поведения халькопирита // Комплекс. исполъз. минер. сырья. 2011. No. 3. С. 91—97.
20. *Дьяченко В.Т.* Закономерности взаимодействия пирротина, пентландита и халькопирита с элементной серой // Цвет. металлы. 2011. No. 8/9. С. 135—139.
21. *Ерцева Л.Н., Сухарев С.В., Дьяченко В.Т., Цемехман Л.Ш.* Изучение физико-химических закономерностей процесса термического обогащения халькопиритовой руды // Цвет. металлы. 2001. No. 3. С. 31—33.
22. *Sahyoun C., Kingman S.W., Rowson N.A.* The effect of heat treatment on chalcopyrite // Phys. Separ. Sci. Eng. 2003. Vol. 12. No. 1. P. 23—30.
23. *Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C.* Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur // Metall. Mater. Trans. 2003. Vol. 34. P. 15—23.

References

1. *Serikbayeva A.K., Zhumashev K., Janaliyeva N.Sh., Berdikulova F.A.* Physicochemical properties of mixed oxide copper ore of Kazakhstan. *Europ. J. Natur. History*. 2015. No. 6. P. 43—46.
2. Mineralogo-petrograficheskie i morfostrukturnye osobennosti molibden-mednogo mestorozhdeniya Aktogai [Mineralogical and petrographic and morphostructural especially molybdenum-copper deposit Aktogay]. URL: <http://www.kazntu.kz/ru/publication/print/746/6298> (accessed: 01.12.2010).
3. *Abramov A.A.* Tehnologiya obogashcheniya okislennykh i smeshannykh rud tsvetnykh metallov [Technology of enrichment of oxidized and mixed ores of non-ferrous metals]. Moscow: Nedra, 1986.
4. *Omarov B.N., Yusupov T.S., Bekturganov N.S., Sim S.P.* Issledovanie protsessa sul'fidirovaniya okislennykh mednykh rud na stadii izmel'cheniya [Investigation of the sulfidation of oxidized copper ores in the grinding stage]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 1993. No. 3. P. 96—101.
5. *Abramov A.A.* Khimiya flotatsionnykh system [Chemistry of flotation systems]. Moscow: Nedra, 1983.
6. *Serova N.V., Kitai A.G., Bryukvin V.A., Dyachenko V.T.* Fisiko-khimicheskie issledovaniya protsessa sul'fidirovaniya okislennykh nikelovykh rud elementnoi seroi [Physical and chemical researches process of sulphidation

- of the oxidized nickel ores by elemental sulfur]. *Tsvetnye metally*. 2010. No. 11. P. 58—63.
7. *Zhumashev K.Zh., Zhurinov M.Zh.* Osnovy izvlecheniya mysh'yaka [Arsenic extraction bases]. Almaty: Gylym, 1992.
 8. *Isabaev S.M.* Sul'fidirovanie seroi [Sulphidation by sulfur]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 1980. No. 1. P. 15—16.
 9. *Zhumashev K.Zh.* Kinetika vzaimodeistviya ortoarsenatov, oksidov svintsya, tsynka i mysh'yaka s seroi [Kinetics of interaction orthoarsenates, oxides of lead, arsenic and zinc to sulfur]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1983. Vol. 56. No. 1. P. 176—177.
 10. *Bolsaitis P., Nagata K.* Kinetics of sulfidization of iron oxide with SO₂—CO mixtures of high sulfur potential. *Metall. Trans.* 1980. Vol. 11. Iss. 2. P. 185—190.
 11. *Dospaev M.M., Bekturganov N.S., Baeshov A.B.* Sposob pererabotki trudnoobogatimoi okislennoi mednoi rudy [Method of processing of refractory oxidized copper ore]: Pat. 22789 (RK). 2010.
 12. *Dospaev M.M., Figurinene I.V., Kryazheva T.V., Kulikov V.Ju.* Pererabotka tekhnogennykh otvalov okislennykh mednykh rud Zhezkazganskogo mestorozhdeniya metodom elektrokhimicheskogo sul'fidirovaniya [Processing of technogenic dumps of oxidized copper ores of the Zhezkazgan deposit by electrochemical sulfiding]. In: *Trudy Mezhdunarodnogo kongressa «Fundamental'nye osnovy tekhnologii pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh othodov»* [In: *Works of the International congress «Fundamental bases of technologies of processing and utilization of technogenic waste»*] (Ekaterinburg, 13—15 June 2012). Ekaterinburg: IMET UrO RAN. 2012. P. 216—222.
 13. *Ovsepyan A.O., Melkonyan M.G., Tadevosyan D.R.* Issledovanie protsessa sul'fidizatsii okislennykh mineralov medi na stadii izmel'cheniya [Study of the process of sulfidization of oxidized copper minerals in the grinding stage]. *Vestnik GIUA. Ser. Metallurgiya, materialovedenie, nedropol'zovanie*. 2013. Vol. 16. No. 1. P. 412—418.
 14. *Serikbayeva A.K., Dzhanalieva N.Sh.* Termodinamicheskoe obosnovanie vzaimodeistviya v sisteme okislennaya mednaya ruda — sera. *Vestnik KazNITU im. K.I. Satpaeva*. 2016. No. 6. P. 415—419.
 15. *Serikbayeva A., Berdikulova F., Zhumakynbay N., Toktarbay Zh., Wilson J.* Investigation into the sulphidation process of mineral and anthropogenic copper raw materials with elemental sulfur. *Int. J. Chem. Sci.* 2016. Vol. 14 (3). P. 1425—1432.
 16. *Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L.* Termicheskii analiz mineralov i gornyykh porod [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974.
 17. *Tsvetkov A.I., Valyashikhina E.P., Piloyan G.O.* Differentsial'nyi termicheskii analiz karbonatnykh mineralov [Differential thermal analysis of carbonate minerals]. Moscow: Nauka, 1964.
 18. *Feklichev V.G.* Diagnosticheskie konstanty mineralov: Spravochnik. [Diagnostic constants of minerals: Directory]. Moscow: Nedra, 1989.
 19. *Chepushtanova T.A., Lukanov V.A., Mamyrbayeva K.K.* Izuchenie termicheskogo povedeniya hal'kopirita [The study of the thermal behavior of chalcopyrite]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2011. No. 3. P. 91—97.
 20. *D'yachenko V.T.* Zakonomernosti vzaimodeistviya pirrotina, pentlandita i hal'kopirita s elementarnoi seroi [Patterns of interaction of pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite with elemental sulfur]. *Tsvetnye metally*. 2011. No. 8/9. P. 135—139.
 21. *Ertseva L.N., Sukharev S.V., D'yachenko V.T., Tsemekhman L.Sh.* Izuchenie fiziko-khimicheskikh zakonomernostei termicheskogo obogashcheniya khal'kopiritovoi rudy [The study of physical and chemical laws of thermal process chalcopyrite ore enrichment]. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 3. P. 31—33.
 22. *Sahyoun C., Kingman S.W., Rowson N.A.* The effect of heat treatment on chalcopyrite. *Phys. Separ. Sci. Eng.* 2003. Vol. 12. No. 1. P. 23—30.
 23. *Padilla R., Rodriguez M., Ruiz M.C.* Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur. *Metall. Mater. Trans.* 2003. Vol. 34. P. 15—23.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТРИАЛКИЛАМИН

© 2017 г. **И.Д. Трошкина, О.А. Веселова, Ф.Я. Вацура, С.В. Захарьян, А.У. Серикбай**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), г. Москва
ТОО «Казгидромедь», г. Караганда, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 09.03.17 г., доработана 24.05.17 г., подписана в печать 26.05.17 г.

В статических условиях изучена сорбция рения (VII) из сернокислых растворов импрегнатами на основе макропористых полимерных носителей (сополимеров стирола с дивинилбензолом, слабокислотного катионита), содержащих технический триалкиламин (ТАА). Получены равновесные и кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом К-ТАА на основе макропористого катионита, имеющего лучшие емкостные характеристики по рению. Максимальное значение коэффициента распределения рения в импрегнате К-ТАА наблюдается при сорбции из растворов с $\text{pH} = 2$. Изотерма сорбции рения описывается уравнением Ленгмюра с константой $K = 29 \pm 2$ мл/г. Методом ограниченного объема раствора при различных температурах получены интегральные кинетические кривые сорбции и с учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в импрегнате, составившие $3,8 \cdot 10^{-11}$ (295 К) и $1,3 \cdot 10^{-10}$ (308 К) $\text{м}^2/\text{с}$. Обработка кинетических данных линеаризацией по уравнениям моделей псевдопервого, псевдovторого порядка, внутренней диффузии и Еловича показала, что кинетические кривые с наиболее высокой степенью корреляции описываются уравнением псевдovторого порядка с константами скорости 0,00056 (295 К) и 0,00059 (308 К) $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. По уравнению Аррениуса рассчитано значение кажущейся энергии активации сорбции рения, составившее 39 ± 2 кДж/моль. Осуществлена апробация импрегната К-ТАА для сорбции рения из элюата, полученного при десорбции рения со слабоосновного анионита Purolite A170, предварительно насыщенного рением из сложного по составу продуктивного раствора выщелачивания продуктов переработки бедного ренийсодержащего сульфидного медного сырья.

Ключевые слова: рений, сорбция, импрегнат, технический триалкиламин, макропористый носитель, изотерма, коэффициент диффузии, константа скорости, энергия активации.

Трошкина И.Д. – докт. техн. наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). Тел.: (495) 496-76-09. E-mail: tid@rctu.ru.

Веселова О.А. – инженер этой кафедры. E-mail: ollielmelancholy@gmail.com.

Вацура Ф.Я. – студент этой кафедры. E-mail: vatsura_aye@mail.ru.

Захарьян С.В. – канд. техн. наук, зав. исследовательской лабораторией НИЦИТ ТОО «Казгидромедь» (100009, Республика Казахстан, г. Караганда, район Казыбек би, ул. Ерубасева, 51/1). E-mail: szakharyan@yandex.kz.

Серикбай А.У. – инженер-исследователь исследовательской лаборатории НИЦИТ ТОО «Казгидромедь». E-mail: shakeev1986@mail.ru.

Для цитирования: Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У. Сорбция рения из сернокислых растворов импрегнатами, содержащими триалкиламин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 42–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49.

Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U.

Sorption of rhenium from sulfuric acid solutions by impregnates containing trialkylamines

The paper studies rhenium (VII) sorption from sulfuric acid solutions by impregnates based on macroporous polymer carriers (copolymers of styrene with divinylbenzene, weak acid cation exchange resin) containing commercial trialkylamine (TAA). The study provides equilibrium and kinetic characteristics of rhenium recovery by the impregnate based on the macroporous weakly acidic cation exchange resin (K-TAA) having the best rhenium capacity. The maximum coefficient of rhenium distribution in the K-TAA impregnate is observed in sorption from $\text{pH} = 2$ solutions. The rhenium sorption isotherm is described by the Langmuir equation with the $K = 29 \pm 2$ ml/g constant. A limited solution volume method was used to obtain the integral kinetic curves of sorption with a half-reaction time value considered to calculate the effective coefficients of rhenium diffusion in the impregnate amounted to $(3,8 \cdot 10^{-11}$ (295 K) and $1,3 \cdot 10^{-10}$ (308 K) m^2/s). Kinetic results linearized by the equations of models (pseudo-first, pseudo-second order, Elovich and inner diffusion) showed that kinetic curves with the highest correlation degree are described by the pseudo-second order equation with the 0,00056 (295 K) and 0,00059 (308 K) $\text{g} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ rate constants. The apparent activation energy of rhenium sorption (39 ± 2 kJ/mol) was calculated using the Arrhenius equation. The K-TAA impregnate was tested for rhenium sorption from the eluate obtained by rhenium desorption from the Purolite A170, weak base anion exchange resin

pre-saturated with rhenium from the complex pregnant solution for leaching of products derived from poor rhenium-containing copper sulfide raw materials processed.

Keywords: rhenium sorption, impregnate, commercial trialkylamine, macroporous carrier, isotherm, diffusion coefficient, rate constant, activation energy.

Troshkina I.D. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) (125047, Russia, Moscow, Miuskaya sq., 9). E-mail: tid@rctu.ru.

Veselova O.A. – engineer of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of MUCTR. E-mail: oliemelancholy@gmail.com.

Vatsura F.Ya. – student of the Department of technology of rare elements and nanomaterials of MUCTR. E-mail: vatsura_aye@mail.ru.

Zakharyan S.V. – Cand. Sci. (Tech.), head of the research laboratory NITSIT LLP «Kazgidromed» (100009, Republic of Kazakhstan, Karaganda, district Kazybek bi, Erubaev str., 51/1). E-mail: szakharyan@yandex.kz.

Serikbay A.U. – research engineer of the research laboratory NITSIT LLP «Kazgidromed». E-mail: shakeev1986@mail.ru.

Citation: Troshkina I.D., Veselova O.A., Vatsura F.Ya., Zakharyan S.V., Serikbay A.U. Sorbtziya reniya iz sernokislykh rastvorov impregnatami, soderzhashchimi trialkilamin. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 42–49.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-42-49.

Ограниченная минерально-сырьевая база рения — одного из самых редких элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, применяемого благодаря высокой жаропрочности и каталитическим свойствам в авиакосмической технике и нефтепереработке, обуславливает необходимость усовершенствования методов извлечения Re из природных объектов, характеризующихся низким его содержанием. Сорбционные процессы, получившие широкое распространение в гидрометаллургии рения, основаны на использовании как сильно- и слабоосновных анионитов, так и комплексообразующих ионитов [1–12]. Однако на первой стадии сорбционного извлечения из разбавленных растворов, содержащих зачастую 0,3–10 мг/л рения, образуются элюаты, концентрация рения в которых не позволяет экономически выгодно осуществлять последующий экстракционный передел. Возникающая необходимость во второй (или третьей) ступени концентрирования ренийсодержащих элюатов может быть реализована с помощью сорбционных материалов, способных не только сконцентрировать рений, но и осуществить аффинаж этих элюатов.

Для осуществления этой задачи целесообразно использовать импрегнированные материалы, содержащие экстрагент, так как они обладают лучшими кинетическими характеристиками, не набухают в водных растворах; их получение с экономической точки зрения достаточно перспективно, поскольку не связано с проведением сложного синтеза [13].

Для экстракционного извлечения рения широко применяют азотсодержащие экстрагенты,

которые по классификации относят к основным. Особое место занимают третичные амины нормального строения [1, 14, 15], наиболее эффективно извлекающие этот элемент и широко используемые в технологии рения в промышленном масштабе [1].

Цель настоящей работы — определение сорбционных характеристик импрегнатов, содержащих технический триалкиламин, применительно к извлечению рения из модельных сернокислых растворов, а также из элюатов, образующихся при десорбции рения с анионитов, насыщенных им в растворах выщелачивания продуктов переработки бедного сульфидного медного сырья.

Методика экспериментов

Для получения импрегнатов, содержащих технический триалкиламин (ТАА), применяли метод пропитывания им носителя (неподвижной фазы) в статических условиях [16]. В качестве такой фазы были использованы макропористые полимерные носители: сферически гранулированные слабокислотный катионит (ТУ 2227-019-72285630-2009) и сополимеры стирола с дивинилбензолом — Поролас-Т (ТУ 24.1-30168850-048-2005) [17] и С-2 (ТУ 6-09-10-1834-86), основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1.

Свойства технического триалкиламина R_3N , где $R = C_nH_{(2n-2)+1}$, $n = 8+10$, соответствовали заявленным в ТУ 2413-003-48590531-2009.

Пропитку полимерных носителей осуществляли в избытке экстрагента. По истечении времени импрегнирования насыщенные экстрагентом но-

Таблица 1

Характеристики полимерных носителей

Наименование носителя	Функциональные группы	Матрица	Размер гранул, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
Катионит слабокислотный	Карбоксильная	Акрил-дивинилбензолная	0,63–1,6	–
Поролас-Т	–	Стирол-дивинилбензолная	0,63–1,6	700–900
С-2	–	Стирол-дивинилбензолная	0,8–1,25	700–900

сители переносили на вакуумный фильтр и промывали этиловым спиртом. Сушку отмытых от избытка экстрагента импрегнатов проводили при 50 °С в течение 5 ч в сушильном шкафу. Содержание триалкиламина в импрегнате оценивали по разнице масс исходного полимера и полученного импрегната согласно формуле

$$\omega = (m_{\text{импр}} - m_{\text{исх}}) / m_{\text{импр}} \cdot 100 \%,$$

где ω — доля экстрагента в импрегнате, мас.%; $m_{\text{импр}}$ — масса импрегната, г; $m_{\text{исх}}$ — масса исходного носителя, г.

Содержание триалкиламина в импрегнатах на основе слабокислотного катионита (К-ТАА) и сополимеров Поролас-Т и С-2 составило 43, 35 и 48 % соответственно.

Сорбцию рения импрегнатами из его модельных растворов, содержащих от 100 до 200 мг/л, изучали в статических условиях при отношении навески сорбента (г) к объему раствора (мл), равном 1 : 1000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании (120 об/мин) на лабораторном встряхивателе ЛАБ-ПУ-02 и их разделения декантированием концентрацию рения в растворе (C , мг/л) определяли фотометрическим методом [18]. По балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость ионитов (CE , мг/г):

$$CE = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) V_{\text{р-ра}} / g,$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ — концентрация рения соответственно в исходном растворе и в растворе после сорбции, мг/л; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, л; g — масса навески сорбента, г.

Коэффициент распределения рения в импрегнате (K_d , мл/г) определяли как отношение сорбционной емкости к концентрации раствора после сорбции: $CE/C_{\text{кон}}$.

Для получения важнейшей равновесной характеристики сорбции — изотермы — использовали метод постоянных навесок: навески импрегната (0,1 г) насыщали рением из сернокислых растворов при соотношениях фаз импрегнат (г) : раствор

(мл), равных 1 : 100, 1 : 200, 1 : 500, 1 : 1000, 1 : 2000. Концентрация рения в исходном растворе составляла 400 мг/л. Содержание рения в образцах импрегната определяли методом ступенчатой десорбции (3 контакта) при соотношении фаз 1 : 100 (г : мл), в качестве элюента использовали аммиачный раствор (8 %).

Кинетику сорбции Re(VII) импрегнатом на основе макропористого катионита изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температурах 298 и 308 К. Содержание рения в модельном растворе составляло 100 мг/л, раствор имел pH = 2. Время контактирования изменяли от 10 мин до 4 ч.

Результаты и их обсуждение

Предварительно было исследовано влияние кислотности растворов на сорбцию рения импрегнатом на основе макропористого катионита и технического триалкиламина. Уровень кислотности регулировали серной кислотой. Зависимость коэффициента распределения рения K_d от величины pH (рис. 1) показывает, что наибольшее значение K_d достигается при сорбции из растворов с кислотностью, соответствующей pH = 2.

Результаты анализа емкостных характеристик импрегнатов при извлечении рения из сернокислых растворов с оптимальным значением pH, равным 2 (табл. 2), свидетельствуют, что импрегнат на основе сополимера С-2 имеет наименьшие значения сорбционной емкости и коэффициента

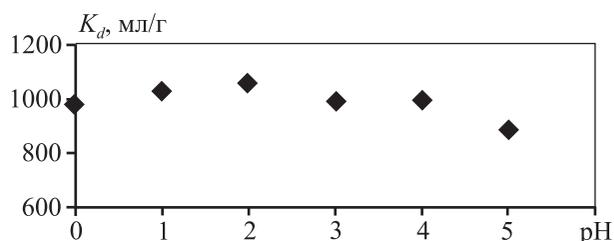


Рис. 1. Влияние значения pH на коэффициент распределения рения в импрегнате К-ТАА

Таблица 2
Сорбционно-емкостные характеристики импрегнатов, содержащих ТАА

Полимерный носитель	СЕ, мг/г	K_d , мл/г
Катионит	89,0	1460
Поролас-Т	88,0	1420
С-2	76,0	1030

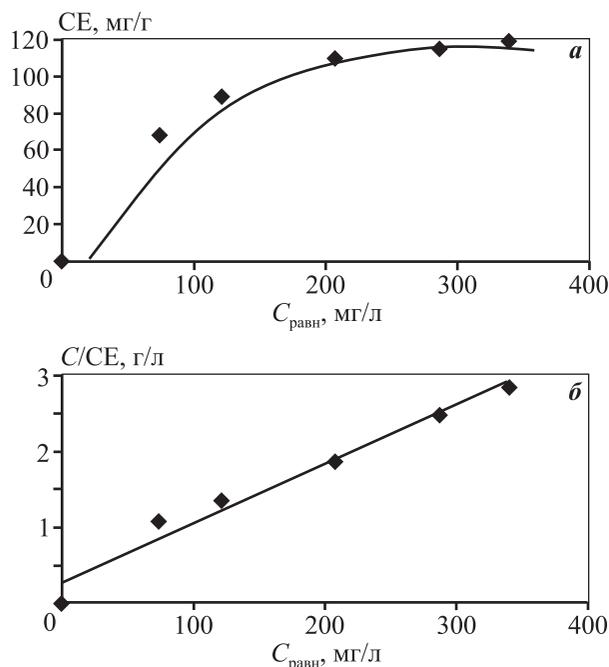


Рис. 2. Изотерма сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов (рН = 2) (а) и ее анаморфоза в координатах уравнения Ленгмюра (б)

распределения рения. В связи с этим дальнейшие исследования проводили с использованием импрегната на основе катионита, который насыщается рением практически до такой же сорбционной емкости, что и импрегнат на основе Пороласа-Т.

Изотерма сорбции рения импрегнатом на основе макропористого катионита К-ТАА представлена на рис. 2, а.

Кривая имеет характерную выпуклую форму и может быть описана уравнением Ленгмюра [19]:

$$C/CE = C/CE_{\infty} + 1/(CE_{\infty} \cdot K),$$

где СЕ — сорбционная емкость, мг/г; CE_{∞} — максимальная сорбционная емкость, мг/г; K — константа Ленгмюра, мл/г; C — равновесная концентрация металла в растворе после сорбции, мг/л.

Анаморфоза изотермы сорбции рения импрегнатом К-ТАА в координатах Ленгмюра отражена на

Таблица 3
Кинетические характеристики сорбции рения импрегнатом К-ТАА при различных температурах

T , К	Время полупревращения $\tau_{0,5}$, с	Эффективный коэффициент диффузии рения в импрегнате (D), m^2/c
295	360	$3,8 \cdot 10^{-11}$
308	108	$1,3 \cdot 10^{-10}$

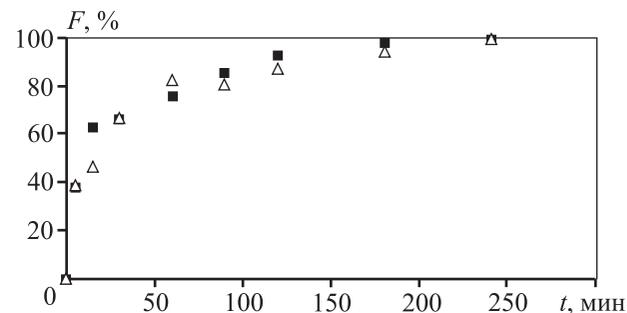


Рис. 3. Зависимость степени насыщения рением импрегната (F) от времени (t) при температуре 295 К (Δ) и 308 К (\blacksquare)

рис. 2, б. По ее данным рассчитаны максимальная сорбционная емкость $CE_{\infty} = 128$ мг/г и константа Ленгмюра $K = 29 \pm 2$ мл/г.

Интегральные кинетические кривые сорбции рения, полученные методом ограниченного объема раствора, при различных температурах представлены на рис. 3. По их данным графически определено время полупревращения $\tau_{0,5}$ (табл. 3).

С учетом времени полупревращения рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии рения в импрегнате К-ТАА по формуле [20]

$$D = 0,06R^2/\tau_{0,5},$$

где D — эффективный коэффициент диффузии рения в импрегнате, m^2/c ; $\tau_{0,5}$ — время полупревращения, с; R — радиус сорбента, м (усредненная его величина составляет 0,48 мм).

Средний радиус зерна импрегната определяли по формуле [21]

$$R = 0,435(R_{\max} + R_{\min}),$$

где R_{\max} и R_{\min} — соответственно максимальный и минимальный радиусы зерна импрегната, мм. Значения полученных коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.

Математическую обработку экспериментальных кинетических данных осуществляли также в соответствии с моделями кинетики сорбции пу-

тем их линеаризации по следующим уравнениям [22]:

— модель псевдопервого порядка:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1/(2,303t);$$

— модель псевдвторого порядка:

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + Q_e^{-1}t;$$

— модель внутренней диффузии:

$$Q_t = k_{id}t^{0,5} + C;$$

— модель Еловича:

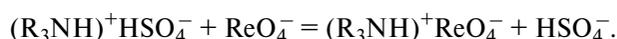
$$Q_t = \beta^{-1} \ln(\alpha\beta) + \beta^{-1} \ln(t),$$

где Q_e — равновесная сорбционная емкость, мг/г; Q_t — сорбционная емкость в момент времени t , мг/г; k_1 (k_2) — константа скорости псевдопервого (псевдвторого) порядка, $\text{мин}^{-1} \cdot (\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$; k_{id} — константа скорости внутренней диффузии, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$; α — начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β — константа скорости Еловича, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$.

Графическое изображение результатов математической обработки данных по указанным выше моделям представлено на рис. 4.

Наибольшие коэффициенты корреляции при линеаризации экспериментальных данных наблю-

даются при применении уравнения модели псевдвторого порядка. Этот факт может указывать на то, что одной из лимитирующих стадий процесса является химическая реакция. Предположительно взаимодействие рения, находящегося в водных растворах в виде перренат-иона [18], с импрегнатом, содержащим технический триалкиламин, протекает в соответствии с уравнением реакции ионного обмена:



Значения констант скоростей, рассчитанных для приведенных ранее моделей, представлены в табл. 4.

При повышении температуры процесса сорбции на 7 град значение константы скорости, рассчитанное по математической модели псевдвторого порядка, увеличивается на 5 %.

Значение кажущейся энергии активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) рассчитано из зависимости $\ln k = f(T^{-1})$, вытекающей из уравнения Аррениуса, с учетом констант скоростей, полученных при использовании уравнения псевдвторого порядка, по формуле

$$E_{\text{каж}} = [R \ln(k_2/k_1) \cdot T_1 \cdot T_2] / (T_2 - T_1),$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); k_1 и k_2 — константы скорости при

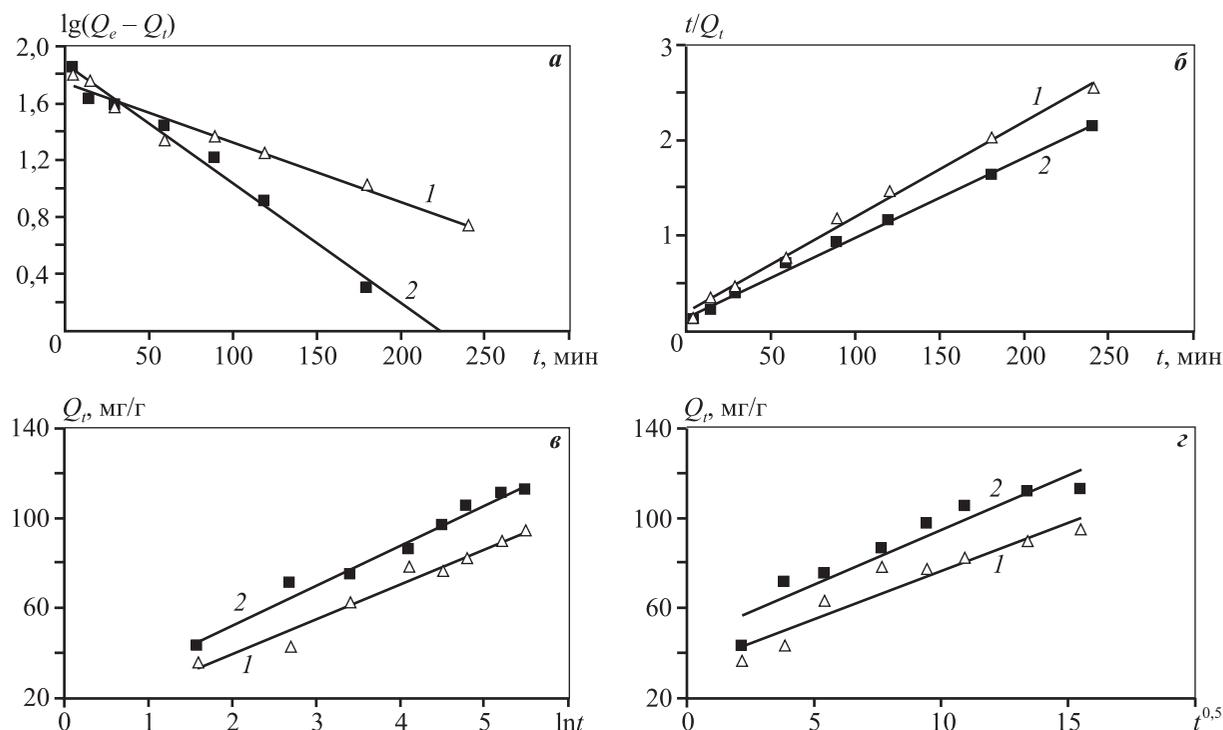


Рис. 4. Зависимости: $\lg(Q_e - Q_t) = f(t)$ (а), $t/Q_t = f(t)$ (б), $Q_t = f(\ln(t))$ (в), $Q_t = f(t^{0,5})$ (з) для сорбции рения импрегнатом К-ТАА при температурах 295 К (1) и 308 К (2)

Таблица 4

Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом К-ТАА из серноокислых растворов

Модель псевдопервого порядка		Модель псевдвторого порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г}\cdot\text{мг}^{-1}$	R^2
$T_1 = 295 \text{ К}$							
0,0101	0,958	0,00056	0,995	4,29	0,907	0,064	0,968
$T_2 = 308 \text{ К}$							
0,0083	0,990	0,00059	0,997	4,86	0,907	0,056	0,980

температурах T_1 и T_2 , $\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$; $T_1 = 295 \text{ К}$, $T_2 = 308 \text{ К}$.

Исходя из полученного значения $E_{\text{каж}} = 39 \pm \pm 2 \text{ кДж/моль}$ можно предположить, что лимитирующей стадией процесса сорбции рения в импрегнате К-ТАА является диффузия, а не анионный обмен, хотя кинетические данные с высокой степенью корреляции ($R^2 = 0,995 \div 0,997$) описываются учитывающей химическое взаимодействие моделью псевдвторого порядка.

Десорбцию рения с насыщенного импрегната К-ТАА осуществляли в статических условиях при отношении импрегната к элюенту 1 : 100 (0,1 г : 10 мл). Степень десорбции его раствором аммиака (8 %) составила 72 %.

Устойчивость импрегната К-ТАА к потере экстрагента, химически не связанного с носителем, оценивали в циклических исследованиях. После трех последовательных циклов контакта импрегната в серноокислом растворе, воде и растворе аммиака определяли емкость импрегната по рению и сравнивали ее с емкостью исходного сорбента. Значение емкости по рению уменьшилось на 14,3 %. При значительной потере экстрагента импрегнат может быть пропитан новой порцией экстрагента.

Для апробации выбранного импрегната К-ТАА была осуществлена сорбция рения из элюата, образующегося при десорбции рения со слабоосновного анионита Purolite A170 [23], насыщенного из технологического раствора выщелачивания ренийсодержащего концентрата — промежуточного продукта переработки бедного сульфидного медного сырья Жезказганского месторождения (Респ. Казахстан). Исходный технологический раствор имел следующий состав, г/л: 35 Н^+ , $0,002 \text{ Re}$, $16,5 \text{ Cu}^{2+}$, $60,0 \text{ Fe}_{\text{общ}}$, $13,9 \text{ Na}^+$, $2,2 \text{ Mg}^{2+}$, $2,4 \text{ Al}^{3+}$, 160 SO_4^{2-} , $0,2 \text{ SiO}_3^{2-}$, 36 Cl^- .

Сорбцию рения из технологического раствора с предварительно скорректированным значени-

ем концентрации рения до 100 мг/л выполняли на слабоосновном ионите Purolite A170, выпускаемом в промышленном масштабе, при объемном соотношении фаз 1 : 15. Корректировку концентрации рения проводили для повышения значений оптической плотности при осуществлении анализа растворов фотоколориметрическим методом.

Ионит, насыщенный рением в статических условиях, после промывки водой, подвергали контакту с 1,5 л 8 %-ного раствора аммиака в течение суток. Полученный элюат декантировали и корректировали его кислотность раствором серной кислоты до установления в растворе значения $\text{pH} = 2$. Сорбцию рения импрегнатом К-ТАА из полученного элюата с концентрацией его 68 мг/л осуществляли при объемном соотношении фаз импрегнат : раствор, равном 1 : 1000. Сорбционная емкость по рению составила 46 мг/мл при степени извлечения 68 % за один контакт сорбции, что может свидетельствовать о высоких емкостных свойствах импрегната К-ТАА при концентрировании рения из технологических растворов, характеризующихся значительным солевым фоном.

Заключение

На основании полученных в работе равновесных характеристик сорбции рения (VII) импрегнаты, содержащие технический триалкиламин, могут быть использованы для извлечения рения из серноокислых растворов в широком диапазоне значений pH (от 1,0 до 5,5), при этом наиболее высокие значения коэффициента распределения и сорбционной емкости наблюдаются при $\text{pH} = 2$. Процесс сорбции рения импрегнатом К-ТАА протекает в диффузионной области, так как кажущаяся энергия активации процесса имеет относительно небольшое значение ($39 \pm 2 \text{ кДж/моль}$). Однако кинетические данные, описываемые с высокой степе-

нюю корреляции моделью псевдвторого порядка, свидетельствуют о некотором вкладе химической реакции анионного обмена в процесс. Повышение температуры на 7 град почти на порядок увеличивает значение эффективного коэффициента диффузии (с $3,8 \cdot 10^{-11}$ до $1,3 \cdot 10^{-10}$ м²/с). Апробация импрегната К-ТАА при извлечении рения из элюата, полученного при десорбции рения с анионита Purolite A170, насыщенного из продуктивного раствора выщелачивания концентрата — промежуточного продукта переработки бедного ренийсодержащего сульфидного медного сырья Жезказганского месторождения (Респ. Казахстан), показала, что степень сорбции рения составляет 68 %.

Работа проведена при частичном финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

Литература

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015.
2. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Plyicheva S.N., Kryuchkova V.V., Kalyakina O.P., Pashkova G.L. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions // Hydrometallurgy. 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19—35. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00064-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00064-4).
3. Mal'tseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V. Kinetics of rhenium sorption on weakly basic macroporous and gel anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 from sulfuric acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85. No. 7. P. 1029—1033. DOI:10.1134/S1070427212070063; Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции рения на макропористом и гелевом слабоосновных анионитах Purolite A170 и Purolite A172 из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. No. 7. С. 1061—1066.
4. Mikhaylenko M., Blokhin A. Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. Prepr. 12-156. SME Annual Meeting. Seattle, Washington, 2012.
5. Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J., Kim M.J., Tran T. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 129/130. P. 145—150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007>.
6. Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins // Mater. Trans. 2012. Vol. 53. No. 11. P. 2034—2037. <http://doi.org/10.2320/matertrans.M2012208>.
7. Nebeker N., Hiskey J.B. Recovery of rhenium from solution by ion exchange // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 125—126. P. 64—68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.008>.
8. Shana W., Shua Y., Chena H., Zhanga D., Wang W., Ru H., Xionga H. The recovery of molybdenum (VI) from rhenium (VII) on amino-functionalized mesoporous materials // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. Pt. 2. P. 251—260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.005>.
9. Гедгагов Э.И., Захарьян С.В. Анионообменное разделение рения и селена в схемах получения перрената аммония // Хим. технология. 2012. No. 7. С. 420—428.
10. Zakharyan S., Yun A.B., Gedgagov E.I., Terentieva I.V. Study on rhenium sorption at high rate from washing acid of the sulphuric acid plant at balkhash copper plant // 8th Intern. Symp. on technetium and rhenium: Science and utilization: Book of abstracts (La Baule — Pornichet, France, 29 Sept. — 3 Oct. 2014). Nantes: Subatech, 2014. P. 58.
11. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 109. No. 1/2. P. 1—8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.014>.
12. Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 158. P. 74—82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.026>
13. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) — Methods of preparation and their applications // React. Funct. Polym. 2010. Vol. 70. No. 8. P. 484—496. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.
14. Зеликман А.Н., Дрэган Л.М. Экстракция рения из сернокислых растворов органическими растворителями // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. No. 1. С. 261—268.
15. Kasikov A.G., Petrova A.M. Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. No. 6. P. 914—919. DOI:10.1134/S1070427206060097; Касиков А.Г., Петрова А.М. Экстракция рения (VII) три-изо-октиламинном из сернокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. No. 6. С. 925—929.
16. Экстракционная хроматография / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. М.: Мир, 1978.
17. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник. М.: ВНИИХТ, 1983.
18. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
19. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
20. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.

21. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М.: Metallurgizdat, 1950.
 22. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazardous Mater.* 2006. Vol. B136. P. 681—689. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
 23. Purolite ion exchange resins for metals recovery applications // Spotidoc: Document publish. platform. <http://spotidoc.com/doc/1638302>.
- ## References
1. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. *Tekhnologiya reniya* [Technology of rhenium]. Moscow: ООО «Galleya-Print», 2015.
 2. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Kachin S.V., Ilyicheva S.N., Kryuchkova V.V., Kalyakina O.P., Pashkova G.L. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions. *Hydrometallurgy.* 1999. Vol. 51. No. 1. P. 19—35. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00064-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00064-4).
 3. Mal'tseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Yu.V. Kinetics of rhenium sorption on weakly basic macroporous and gel anion exchangers Purolite A170 and Purolite A172 from sulfuric acid solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 7. P. 1029—1033. DOI:10.1134/S1070427212070063.
 4. Mikhaylenko M., Blokhin A. Ion exchange resins tailored for effective recovery and separation of rhenium, molybdenum and tungsten. Prepr. 12-156, SME Annual Meeting. Seattle, Washington, 2012.
 5. Seo S.Y., Choi W.S., Yang T.J., Kim M.J., Tran T. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon. *Hydrometallurgy.* 2012. Vol. 129/130. P. 145—150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.007>.
 6. Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang. Recovery of rhenium and molybdenum from molybdenite roasting dust leaching solution by ion exchange resins. *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. No. 11. P. 2034—2037. <http://doi.org/10.2320/matertrans.M2012208>.
 7. Nebeker N., Hiskey J.B. Recovery of rhenium from solution by ion exchange. *Hydrometallurgy.* 2012. Vol. 125—126. P. 64—68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.05.008>.
 8. Shana W., Shua Y., Chena H., Zhanga D., Wang W., Ru H., Xionga H. The recovery of molybdenum (VI) from rhenium (VII) on amino-functionalized mesoporous materials. *Hydrometallurgy.* 2016. Vol. 165. Pt. 2. P. 251—260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.005>.
 9. Gedgagov E.I., Zakhar'yana S.V. Anionoobmennoe razdelenie reniya i selena v skhemakh polucheniya perrenata ammoniya [Anion exchange separation of rhenium and selenium in schemes of obtaining of ammonium perrenate]. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2012. No. 7. P. 420—428.
 10. Zakharyan S., Yun A.B., Gedgagov E.I., Terentjeva I.V. Study on rhenium sorption at high rate from washing acid of the sulphuric acid plant at balkhash copper plant. In: *Book of abstracts of 8th Intern. Symp. on technetium and rhenium: Science and Utilization* (La Baule — Pornichet, France, 29 Sept. — 3 Oct. 2014). Nantes: Subatech, 2014. P. 58.
 11. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan. *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 109, No. 1/2. P. 1—8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.014>.
 12. Virolainen S., Laatikainen M., Sainio T. Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling. *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 158. P. 74—82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.026>
 13. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) — Methods of preparation and their applications. *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70. No. 8. P. 484—496. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.
 14. Zelikman A.N., Dregan L.M. Ekstraktsiya reniya iz sernokislykh rastvorov organicheskimi rastvoritel'yami [Extraction of rhenium from sulfuric acid solutions with organic solvents]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1967. Vol. 12. No. 1. P. 261—268.
 15. Kasikov A.G., Petrova A.M. Recovery of rhenium (VII) with triisooctylamine from sulfuric acid solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. Vol. 79. No. 6. P. 914—919. DOI:10.1134/S1070427206060097.
 16. Ekstraktsionnaya khromatografiya [Extraction chromatography]. Eds. T. Braun, G. Gersini. Moscow: Mir, 1978.
 17. Ionoobmennye materialy dlya protsessov gidrometallurgii, ochistki stochnykh vod i vodopodgotovki [Ion exchange materials for the hydrometallurgical processes, wastewater treatment and water treatment]. Moscow: VNIKhT, 1983.
 18. Borisova L.V., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Khimiya, 1974.
 19. Gel'ferikh F. Ionity. Osnovy ionnogo obmena [Ionites. Fundamentals of ion exchange]. Moscow: Izd-vo inostr. literatury, 1962.
 20. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1979.
 21. Spravochnik po obogashcheniyu poleznykh iskopaemykh [Handbook of mineral processing]. Moscow: Metallurgizdat, 1950.
 22. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazardous Mater.* 2006. Vol. B136. P. 681—689. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
 23. Purolite ion exchange resins for metals recovery applications. Spotidoc: document publishing platform. <http://spotidoc.com/doc/1638302>.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИВОЧНОГО КОЛЕСА РОТОРНОЙ МНЛЗ НА КАЧЕСТВО МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ

© 2017 г. **Е.Н. Смирнов, А.Н. Смирнов, С.В. Куберский, О.Е. Смирнов**

Старооскольский технологический институт (СТИ) им. А.А. Угарова,
филиал Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСиС»,
г. Старый Оскол

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, г. Киев, Украина

Донбасский государственный технический университет, г. Алчевск, Украина

Czestochowa University of Technology, г. Ченстохова, Польша

Статья поступила в редакцию 04.04.17 г., доработана 26.05.17 г., подписана в печать 02.06.17 г.

Представлены результаты изучения влияния состояния рабочей поверхности разливочного колеса роторной машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) на качество медной металлопродукции в условиях современной высокотехнологичной линии непрерывного литья и прокатки производства фирмы «Southwire» в ПАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов». В ходе промышленных исследований выявлены основные дефекты рабочей поверхности разливочного колеса, образующиеся в процессе его эксплуатации: поперечные трещины, располагающиеся на рабочей поверхности в плоскостях, перпендикулярных направлению разлива, – как на основании трапеции, так и боковых гранях (длина трещин составляет 10–45 мм с расстоянием между ними 7–40 мм); выбоины, продольные углубления и царапины, наблюдаемые вдоль направления движения заготовки преимущественно в тупых углах трапеции и областях, прилегающих к ним; деформация профиля колеса в углах рабочего канала, обусловленная, прежде всего, износом вследствие трения. Установлено, что основными причинами формирования поверхностных и внутренних трещин в колесе являются сложные температурные режимы работы, связанные с технологией разлива меди на МНЛЗ роторного типа. Чередующиеся циклы нагрева и охлаждения отдельных участков разливочного колеса приводят к возникновению двумерных растягивающих напряжений в его внутренних слоях, вследствие чего образуются трещины. Не менее важным фактором появления трещин следует считать последующее чрезмерное вторичное охлаждение колеса водой, поскольку за ним следует повторный нагрев поверхности заготовки. Вместе с тем снижение градиента температур поверхности колеса между зонами охлаждения будет способствовать уменьшению степени деформации его поверхности и увеличению срока эксплуатации, а также повышению качества непрерывнолитой заготовки и готового проката.

Ключевые слова: разливочное колесо, кристаллическая структура, скорость разлива, дефекты поверхности, поперечные трещины, внутренние напряжения, конечно-элементное моделирование, тепловое состояние, интенсивность деформаций, напряжения.

Смирнов Е.Н. – докт. техн. наук., профессор кафедры металлургии и металловедения СТИ (филиал) НИТУ «МИСиС» (309516, г. Старый Оскол, мкр. Макаренко, 42). E-mail: en_smirnov@i.ua.

Смирнов А.Н. – докт. техн. наук., проф., вед. науч. сотр. отдела магнитодинамических воздействий Физико-технологического института металлов и сплавов НАН Украины (03142, Украина, г. Киев, б-р акад. Вернадского, 34/1). E-mail: stalevoz@i.ua.

Куберский С.В. – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии черных металлов Донбасского государственного технического университета (94204, Украина, г. Алчевск, пр-т Ленина, 16). E-mail: Skuberskiy@yandex.ru.

Смирнов О.Е. – магистр, магистрант факультета механики и компьютерных наук Ченстоховского политехнического университета (42-201, Польша, г. Ченстохова, ул. Домбровского, 69). E-mail: olegsmirnoff1@yandex.ua.

Для цитирования: Смирнов Е.Н., Смирнов А.Н., Куберский С.В., Смирнов О.Е. Влияние состояния рабочей поверхности разливочного колеса роторной МНЛЗ на качество металлопродукции // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 50–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-50-59.

Smyrnov Y.N., Smirnov A.N., Kuberskiy S.V., Smyrnov O.Y.

Influence of rotary CCM casting wheel working surface condition on steel product quality

The paper presents the results obtained when studying how the condition of the casting wheel working surface in the rotary continuous casting machine (CCM) influences the quality of copper metal products on the Southwire modern high-tech continuous casting and

rolling line at PJSC «Artemovsk Non-Ferrous Metals Processing Works». Industrial research identified the main defects occurred on the casting wheel working surface during its operation: transverse cracks located on the working surface in planes perpendicular to the casting direction – both at the trapezoid base and on its side faces (10–45 mm long cracks located 7–40 mm apart); dents, longitudinal dimples and scratches along the direction of billet movement mainly in the obtuse angles of the trapezoid and in areas adjacent thereto; deformed wheel profile in the corners of the working channel, primarily due to friction wear. It was found that the main causes of surface and internal cracks in the wheel are challenging temperature modes of operation associated with the technology of copper casting on the rotary CCM. Alternating cycles of heating and cooling of individual sections of the casting wheel cause two-dimensional tensile stresses in its internal layers resulting in cracks. An equally important factor in crack formation is further excessive secondary cooling of the wheel with water as it is followed by reheating of the billet surface. However, a lowered temperature gradient of the wheel surface between the cooling areas will reduce the degree of surface deformation, increase the service life and improve the quality of continuously cast billets and finished steel.

Keywords: casting wheel, crystal structure, casting rate, surface defects, transverse cracks, internal stresses, finite element modeling, thermal state, deformation intensity, stresses.

Smyrnov Y.N. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Metallurgy and metal science», Stary Oskol Technological Institute (branch) of National University of Science and Technology «MISIS» (309516, Russia, Stary Oskol, microdistrict Makarenko, 42). E-mail: en_smyrnov@i.ua.

Smirnov A.N. – Dr. Sci. (Tech.), prof., leading researcher of the magneto-hydrodynamics Department of Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of National Academy of Sciences of Ukraine (03412, Ukraine, Kiev, Acad. Vernadsky boul., 34/1). E-mail: mgd@ptima.kiev.ua.

Kuberskiy S.V. – Cand. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Ferrous Metallurgy», Donbass State Technical University (94204, Ukraine, Alchevsk, Lenin av., 16). E-mail: Skuberskiy@yandex.ru.

Smyrnov O.Y. – master of technical sciences, undergraduate Faculty of mechanical engineering and computer science, Czestochowa University of Technology (42-201, Poland, Czestochowa, Dabrowskiego, 69). E-mail: olegsmirnoff1@yandex.ua.

Citation: Smyrnov Y.N., Smirnov A.N., Kuberskiy S.V., Smyrnov O.Y. Vliyaniye sostoyaniya rabochei poverkhnosti razlivochnogo koleasa rotornoj MNLZ na kachestvo metalloproduktii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 50–59.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-50-59.

Введение

Медную катанку в последние годы преимущественно получают на высокопроизводительном оборудовании непрерывного литья и прокатки (НЛП), которое изготавливают ведущие мировые компании «Southwire» (США) [1], «SMS Meer» (Германия) [2], «Properzi» (Италия) [3]. Метод непрерывной вытяжки из расплава успешно используют ведущие мировые производители медной катанки [4]. При получении медной катанки на линиях НЛП с шахтной печью [5] наряду с катодной медью допускается применение в шихте качественного медного лома в количестве до 25–30 %. Вместе с тем все большее распространение получают технологии, позволяющие использовать 100 % медного лома в составе металлозавалки [6]. Структура мирового производства медной катанки по типу применяемой технологии в 2010 г. представлена на рис. 1 [7].

Для рециклинга медных отходов с последующим получением катанки, обладающей высокой электропроводностью, на линиях НЛП наиболее часто используют как технологию немецкой фирмы «Maerz» [8] (метод огневого рафинирования — FRHC), так и технологии компаний «La Farga Lacambra» (Испания) и «Properzi» (Италия),

основанные на применении отражательной поворотной печи, в которой осуществляют рафинирование медного расплава свинецсодержащими флюсами [9].

Для разлива меди в ПАО «Артемовский завод по обработке цветных металлов» (АЗОЦМ) в составе высокотехнологичной линии НЛП производства фирмы «Southwire» [10, 11] используют принцип разлива на вращающееся колесо «Continuus-Properzi» (рис. 2, а).

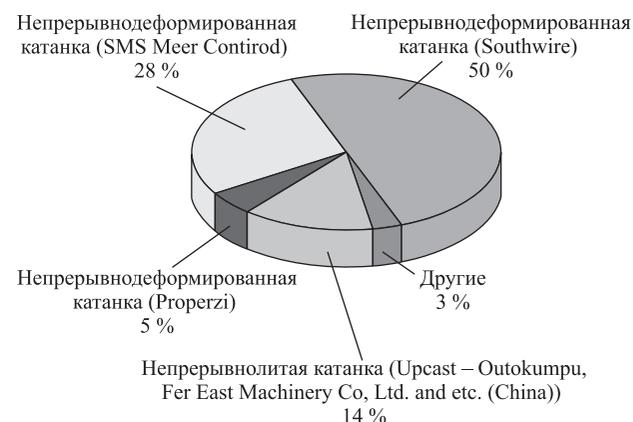


Рис. 1. Доля различных технологий и типов оборудования в мировом производстве медной катанки [7]

По существующей технологии полученная в печи огневого рафинирования медь по системе подогреваемых желобов направляется в миксер, расположенный в непосредственной близости от роторной машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Из миксера по специальному желобу расплав непрерывно подается в промежуточный ковш, из которого с заданным расходом поступает компактной струей в зазор между внутренней полостью колеса и стальной лентой, прижимающейся с помощью системы роликов к поверхности ребер колеса. Литейная форма в кристаллизаторе образуется трапециевидальной выточкой во вращающемся бандаже и прилегающей к нему стальной лентой, оставляя верх колеса свободным для выхода затвердевшей заготовки к прокатным клетям. Процесс формирования заготовки происходит в рабочей полости вращающегося колеса, которую можно рассматривать как кристаллизатор открытого типа. Как правило, заготовка полностью затвердевает на участке колеса длиной 1,5–2,0 м.

При этом наибольшее влияние на формирова-

ние кристаллической структуры заготовки оказывает длительность контакта заготовки с рабочей поверхностью колеса. Так, при минимально допустимых по требованиям технологии скоростях разливки наблюдается получение заготовки с транскристаллитной структурой (см. рис. 2, б). Производство катанки, соответствующей техническим условиям, из такой заготовки, как правило, оказывается невозможным.

Формирование мелкозернистой кристаллической структуры обеспечивают повышением скорости теплоотвода при увеличении скорости вращения колеса, что обуславливает рост протяженности зоны жидкой фазы. Однако при этом повышается количество внутренних дефектов типа «усадочная пористость», располагающихся по всей плоскости поперечного сечения заготовки (см. рис. 2, в–е).

Анализ внутренней структуры непрерывнолитого металла позволил установить, что наиболее эффективен (с точки зрения производительности и качества заготовки) диапазон скорости враще-

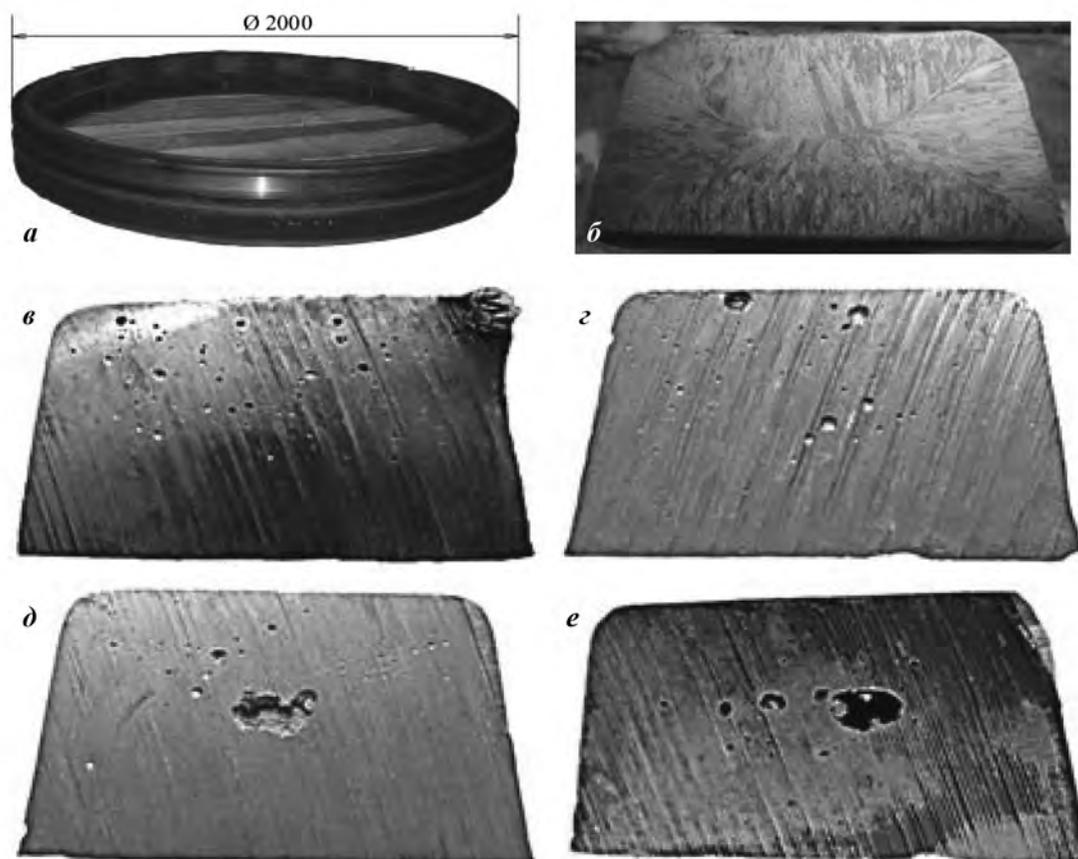


Рис. 2. Разливочное колесо (а), кристаллическая макроструктура (б) и вид внутренних дефектов (в–е) медной непрерывнолитой заготовки роторной МНЛЗ, разлитой при различных скоростях вращения колеса v , об/ч – 1450 (в); 1550 (г); 1750 (д); 1850 (е)

ния колеса 1450—1600 об/ч. В этом случае затвердевание заготовки завершается в нижней области колеса в зоне интенсивного охлаждения ее водой, что позитивно влияет на размеры, характер расположения и количество внутренних дефектов (рис. 3).

Основным элементом кристаллизатора роторной МНЛЗ является разливочное колесо, в значительной степени определяющее технологические параметры работы литейно-прокатного модуля [11—13]. Установлено, что в ходе длительной эксплуатации внутренняя (рабочая) поверхность ко-

леса может разрушаться под действием механических и температурных напряжений, что негативно сказывается на качестве получаемой непрерывнолитой заготовки и медного проката. При этом на поверхности заготовки наблюдается появление различного рода наплывов, трещин, вмятин, деформаций профиля и т.п. (см. рис. 3, *а*), которые закатываются в проволоку (рис. 3, *б*) [14] и ухудшают ее электротехнические характеристики.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что анализ особенностей эксплуатации колеса-кристаллизатора представляется вполне актуальным в свете последующего использования установленных теоретических закономерностей и зависимостей, а также практических результатов при разработке технологий совмещенной разливки и прокатки для получения металлопродукции [13].

Целью работы являлся анализ причин возникновения дефектов на рабочей поверхности разливочного колеса роторной МНЛЗ и их влияния на качество металлопродукции.

Методика исследований

Для проведения исследований, которые выполнялись в промышленных условиях линии непрерывного литья и прокатки ПАО АЗОЦМ, были отобраны 3 разливочных колеса, выведенных из эксплуатации (длительностью 1200—1350 раб. ч) по причине разрушений их рабочей поверхности. Для визуального выявления характера возникших разрушений рабочую поверхность колеса очищали от сажистых отложений и следов графитовой смазки. Выбирался условный «нуль», относительно которого строилась развертка его рабочей длины, на которой отмечались дефекты (расстояние от условного «нуля», вид дефекта, его описание и т.д.), а также определялось сечение рабочей поверхности колеса в плоскости, условно проходящей через дефект, методом получения пластилинового слепка.

В дальнейшем из рабочего колеса вырезались темплеты для более детального изучения выявленных дефектов. Характер залегания трещин внутри тела колеса выявляли на изломах последнего по плоскости залегания трещины. Изломы фотографировались с масштабной линейкой, затем цифровые изображения обмерялись в компьютере.

Трансформация поверхностных дефектов непрерывнолитой заготовки, а именно «наплывов» и «вырываний» объемов металла, оценивалась посредством временной и массовой идентификации.

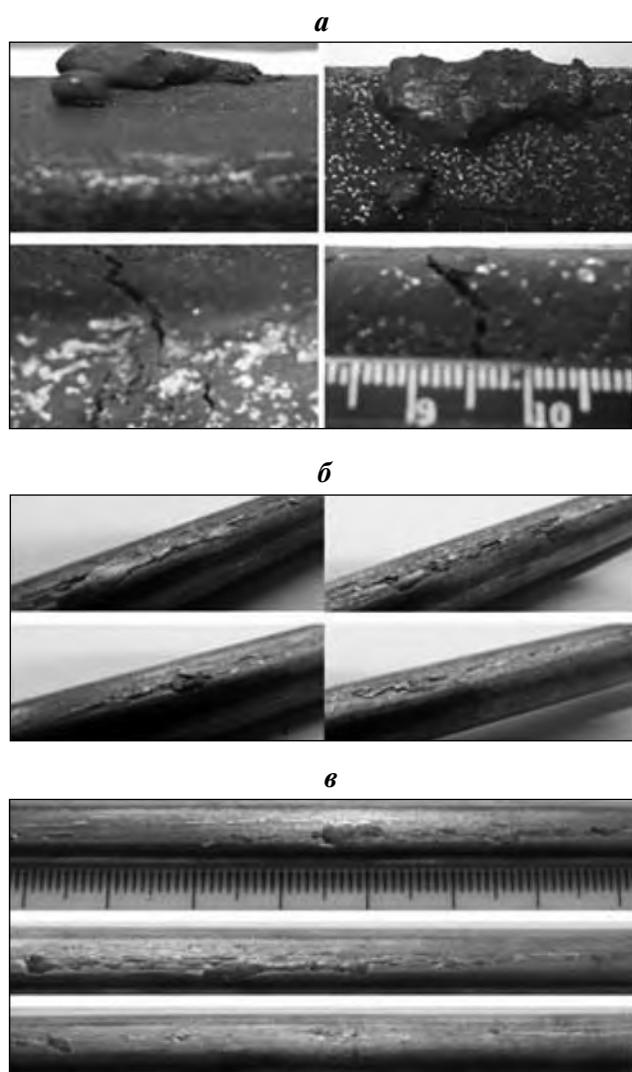


Рис. 3. Внешний вид дефектов на поверхности непрерывнолитой заготовки и катанки

а — наплывы меди, обусловленные ее вытеканием при растрескивании оболочки заготовки или выбоинами на рабочей поверхности, и поперечные трещины;
б — дефекты поверхности катанки, связанные с раскаткой наплывов;
в — дефекты поверхности, возникающие из-за нарушения геометрии заготовки

При обнаружении в ходе визуального контроля качества поверхности заготовки или проката вышеуказанного дефекта (точка контроля в районе ножиц зачистки кромок) фиксировались номер бухты и масса на данный момент времени. В дальнейшем бухта выводилась из технологического потока и «распушивалась», производился поиск дефектного участка на катанке путем взвешивания. Из дефектных участков катанки вырезались темплеты для последующего изучения.

Для выявления причин образования трещин в колесе был выполнен анализ его теплового и напряженно-деформированного состояния при разливке с помощью разработанной математической модели [15], решаемой методом конечных элементов. В качестве объекта исследований использовалось полноразмерное колесо [16], разделенное по плоскости симметрии. Твердотельная модель колеса разбивалась на сетку конечных элементов с размером ячейки 3 мм.

При моделировании теплового состояния в качестве граничных условий принимали температуру колеса [17]: в зоне контакта с металлом заготовки (нижняя часть) — $170 \div 160$ °С и в зоне охлаждения (верхняя часть) — $80 \div 100$ °С. В местах контакта с

охлаждающей водой задавались условия конвективного теплообмена ($\alpha = 500$ Вт/(м²·К), $t = 30$ °С), а по остальным плоскостям — свободного теплообмена ($\alpha = 50$ Вт/(м²·К), $t = 30$ °С) [18, 19]. На плоскости симметрии плотность теплового потока предполагалась равной нулю. После стационарного теплового анализа расчетные данные по модели передавались в модель напряженно-деформированного состояния.

В качестве граничных условий в модели напряженно-деформированного состояния принимались условия симметрии, жесткая фиксация внутренней поверхности колеса и тепловое поле из предыдущей задачи [20, 21].

Результаты и их обсуждение

Установлено, что основными дефектами рабочей поверхности разливочного колеса, образующимися в процессе его эксплуатации, являются (рис. 4):

— поперечные трещины, располагающиеся на рабочей поверхности в плоскостях, перпендикулярных направлению разливки, — как на основании трапеции, так и на боковых гранях (длина

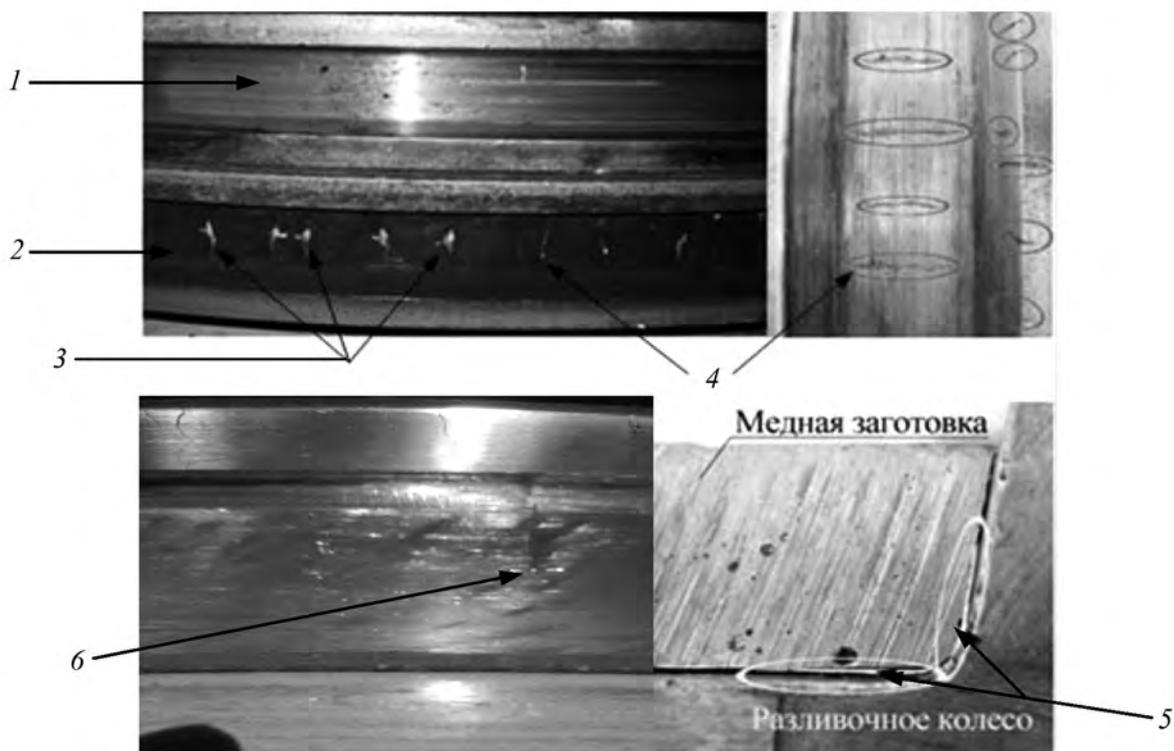


Рис. 4. Дефекты рабочей поверхности разливочных колес

1, 2 — отработанные колеса; 3 — фрагменты медной непрерывнолитой заготовки; 4 — трещины на рабочей поверхности колеса; 5 — деформация профиля колеса в углах рабочего канала; 6 — выбоины на рабочей поверхности колеса

трещин составляет 10—45 мм, а расстояние между ними 7—40 мм);

— продольные углубления и царапины, расположенные вдоль направления движения заготовки преимущественно в тупых углах трапеции и в областях, прилегающих к ним;

— деформация профиля колеса в углах рабочего канала, обусловленная, прежде всего, износом вследствие трения;

— выбоины на рабочей поверхности колеса.

Образование большого количества поперечных трещин на рабочей поверхности колеса следует рассматривать как свидетельство его сложного напряженного состояния в процессе эксплуатации. В зависимости от величины и динамики развития эти напряжения могут отдельно либо в совокупности превысить прочность поверхностных слоев колеса, что ведет к появлению трещин [22].

Природа продольных углублений и царапин, по нашему мнению, обусловлена систематическим проскальзыванием медной заготовки относительно рабочей поверхности колеса в процессе разлива. При этом интенсивный износ рабочей поверхности колеса в районе тупых углов объясняется, прежде всего, абразивным ее разрушением вследствие контакта с каркасом формирующейся заготовки, имеющим более высокую прочность в этой области на ранних этапах затвердевания. Такая картина обусловлена высокой скоростью кристаллизации заготовки в тупых углах ввиду наличия здесь двумерного теплового потока. Возникновение различного рода продольных царапин следует связывать с возможностью попадания твердых частиц шлака в зазор между колесом и формирующейся непрерывнолитой заготовкой. Изменение вследствие износа геометрических размеров и качества контактирующей с металлом поверхности разливочного колеса вызывает образование локальных участков, на которых ухудшаются условия теплоотвода ввиду увеличения толщины газового зазора между поверхностями заготовки и разливочного колеса. Все вышеизложенное затрудняет получение трапециевидной заготовки заданных размеров и медной катанки требуемого качества.

Для изучения природы образования поперечных трещин из дефектных фрагментов разливочного колеса были вырезаны секции, соответствующие малому основанию трапеции, с последующим разрушением по плоскости, совпадающей с плоскостью внедрения трещины (рис. 5).

Анализ дефектной поверхности позволил установить, что внутренняя поверхность трещины покрыта тонким слоем графитовой смазки, что свидетельствует о ее появлении до вывода кристаллизатора из эксплуатации. Глубина проникновения трещин увеличивается прямо пропорционально от периферии малого основания трапеции к ее центру и может достигать 5—10 мм.

Характер распространения и конфигурация исследуемых трещин позволяют сделать вывод о том, что они образуются под влиянием значительных растягивающих напряжений, формирующихся в рабочем слое колеса в момент нахождения рассматриваемого его участка в зоне высоких температур (область подачи жидкого расплава).

Не менее важным фактором появления трещин следует считать последующее интенсивное вторичное охлаждение колеса водой, поскольку за ним следует повторный нагрев поверхности заготовки. В таком режиме работы поверхностные слои колеса периодически растягиваются, что приводит к распространению растягивающих напряжений в нижележащих слоях. Эти напряжения ориентированы параллельно поверхности и перпендикулярно оси заготовки.

Трещины, образующиеся на поверхности колеса, оказывают большое влияние на качество поверхности заготовки. По мере развития трещин жидкий расплав может проникать в них на глубину 2,0—4,0 мм, вызывать приваривание формирующейся заготовки к поверхности колеса и последующий отрыв ее фрагментов массой 0,5—4,0 г при отделении заготовки от охлаждающей поверхности, что приводит к появлению грубых поверхностных дефектов заготовки, значительно снижающих качество получаемой катанки.

Оценка полей напряжений и деформаций, формирующихся в теле колеса в процессе разлива, выполненная с использованием математической модели [15], показала, что максимальные деформации возникают в зоне контакта рабочей поверхности колеса с горячим металлом, причем их максимум приходится на «дно» кристаллизатора, деформация же боковых стенок заметно меньше. Это объясняется стремительным ростом температуры колеса после контакта с жидким металлом и повышенным тепловым расширением. Минимальная деформация колеса наблюдается в зоне охлаждения, так как условия теплообмена здесь более «мягкие». Распределение напряжений носит

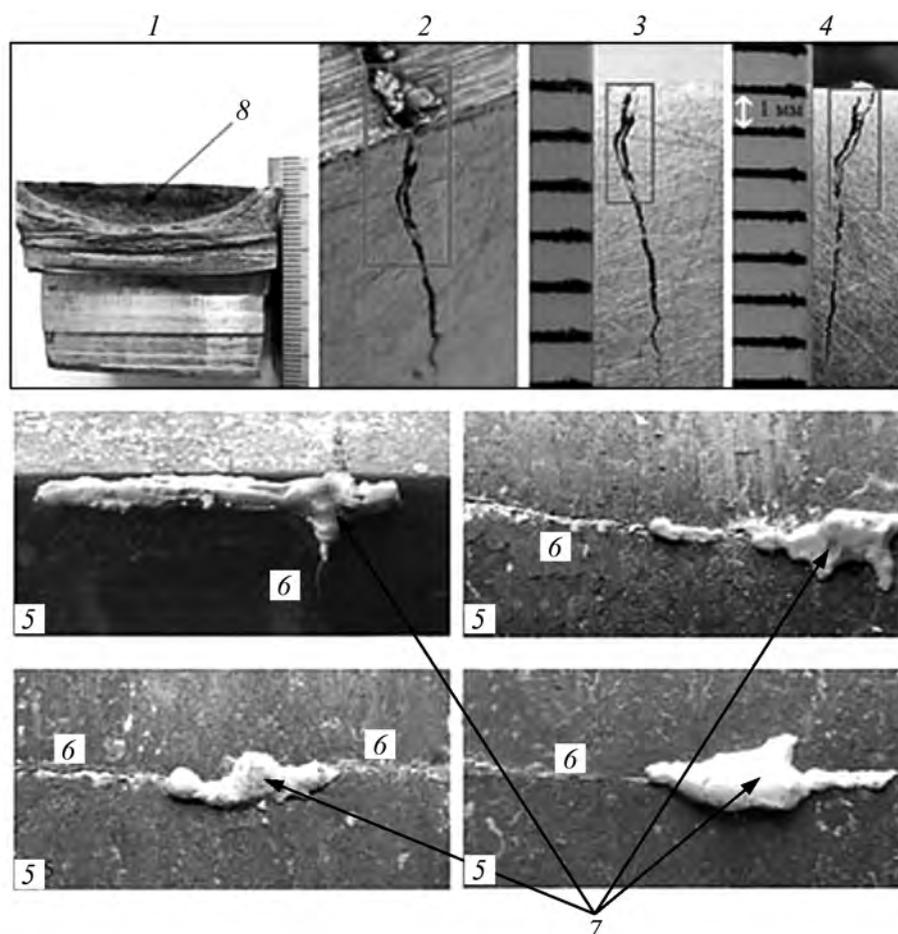


Рис. 5. Характер расположения и внедрения поперечных трещин, образующихся на рабочей поверхности разливочного колеса, с фрагментами непрерывнолитой медной заготовки

1 – излом колеса по поперечной трещине; 2–4 – глубина проникновения трещин; 5 – рабочая поверхность разливочного колеса; 6 – трещины; 7 – оторвавшиеся фрагменты медной непрерывнолитой заготовки; 8 – характер проникновения графитовой смазки по поверхности трещины

аналогичный характер. Следовательно, наибольший риск возникновения трещин имеется именно по «дну» кристаллизатора.

Следует отметить наличие значительных растягивающих напряжений в той четверти колеса, которая соответствует непосредственно началу зоны разливки (контакта с металлом). В то же время в четверти колеса, на которую приходится конец зоны разливки (отделение заготовки от колеса), наблюдаются высокие сжимающие напряжения. В зонах охлаждения распределение этих напряжений носит зеркальный характер, однако величина их в 2–3 раза меньше. Таким образом, за один цикл оборота колеса в нем происходит циклическая смена знаков напряжений в радиальном направлении. При этом указанные напряжения имеются как по дну кристаллизатора, так и по боковым стенкам. Однако ввиду большой толщины

металла боковых стенок в данном направлении их деформация ниже и вероятность появления трещин меньше.

Что касается распределения внутренних напряжений в других направлениях, то оно выглядит несколько иначе. Так, распределение напряжений по оси, направленной вверх по вертикали, свидетельствует о наличии зоны растягивающих напряжений в нижней части зоны разливки и в верхней части зоны охлаждения. В то же время в местах перехода из одной зоны в другую наблюдаются максимальные сжимающие напряжения. Такой характер распределения напряжений обусловлен тепловым профилем колеса, которое вытягивается по вертикали, что обусловлено его нагревом в зоне разливки. Распределение же напряжений по оси, направленной вправо по горизонтали, носит обратный характер. В нижней части напряжения

Трансформация дефектов рабочей поверхности разливочного колеса в дефекты непрерывнолитой трапецеидальной медной заготовки, подката при прокатке и готовой катанки

Дефект рабочей поверхности разливочного колеса	Дефект непрерывнолитой заготовки	Технологичность прокатки непрерывнолитой заготовки с дефектом	Дефект поверхности подката или катанки	Внешний вид
Деформация профиля колеса в углах рабочего канала, обусловленная в основном износом вследствие трения	Искажение трапецеидальной формы непрерывнолитой заготовки	Возможна потеря устойчивости при деформировании в первом ящичном калибре	Скручивание подката, одно- или двусторонний лампас на подкате, плавно переходящий в закат	Рис. 4 (поз. 5) и рис. 6, а
Трещины на рабочей поверхности колеса	Выбоины, обусловленные защемлением в трещинах фрагментов медной непрерывнолитой заготовки	Локальное неравномерное обжатие, недозаполнение профиля калибра	Периодическая плена, трещины, визуально не наблюдаемые	Рис. 4 (поз. 3, 4), рис. 3, б, в и рис. 6, б
Продольные углубления и царапины, расположенные вдоль направления движения заготовки преимущественно в тупых углах трапеции и в областях, прилегающих к ним	Продольные углубления и царапины	Не влияет	Корочки – липкая прокатная плена продольной ориентации, расположенная с большим шагом	Рис. 4 (поз. 1), рис. 3, б, в
Выбоины на рабочей поверхности колеса	Наплывы меди (схожи с вытеканием меди при растрескивании оболочки заготовки)	Локальное неравномерное обжатие, перезаполнение профиля калибра с образованием «лампаса» или «рыбы»	Периодическая плена или закат	Рис. 4 (поз. б), рис. 7

сжимающие, а в местах перехода из одной зоны в другую — растягивающие.

Необходимо обратить внимание на факт наличия внутренних напряжений именно в месте перехода из зоны охлаждения в зону разливки меди, так как на этом участке концентрируются напряжения по нескольким направлениям, что создает риск возникновения трещин. Поэтому на практике рекомендуется уменьшать разницу температур между вышеупомянутыми зонами, т.е. не допускать существенного снижения температуры колеса в зоне охлаждения.

При исследовании трансформации дефектов медной трапецеидальной непрерывнолитой заготовки в дефекты готовой катанки рассматривались только генетические признаки [23]: периодичность и длина их распространения по поверхности, а также форма полости дефекта в поперечном сечении проката. Признаки, обусловленные физико-химическими процессами производства меди, в данной работе не затрагивались.

Такой подход позволил предложить наиболее

вероятную схему трансформации ряда поддающихся контролю в горячем состоянии дефектов непрерывнолитой заготовки, обусловленных состоянием рабочей поверхности разливочного колеса, в дефекты подката и катанки, а также выявить их влияние на технологию прокатки (см. таблицу, рис. 6 и 7).

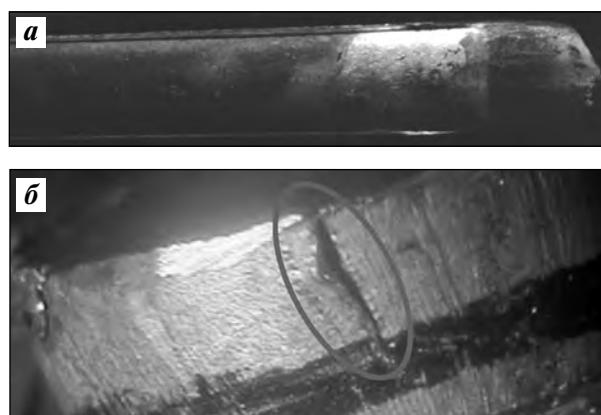


Рис. 6. Двусторонний лампас после первой клетки (а) и трещина после испытаний на «расклев» (б)

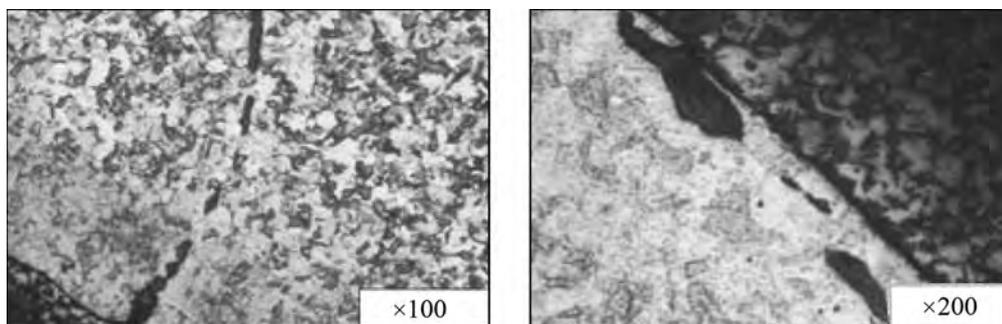


Рис. 7. Фото «заката» толщиной 0,45–0,5 мм

Заключение

На основе проведенного анализа можно утверждать, что основными причинами образования поверхностных и внутренних трещин в колесе являются сложные температурные режимы работы, связанные с технологией разлива меди на МНЛЗ роторного типа. Чередующиеся циклы нагрева и охлаждения отдельных участков разливочного колеса приводят к возникновению двумерных растягивающих напряжений в его внутренних слоях, вследствие чего появляются трещины. В то же время не менее важным фактором образования трещин следует считать последующее чрезмерное вторичное охлаждение колеса водой, поскольку за ним следует повторный нагрев поверхности заготовки. Вследствие этого снижение градиента температур по поверхности колеса между зонами охлаждения будет способствовать уменьшению степени его деформации и увеличению срока эксплуатации, а также повышению качества непрерывнолитой заготовки и готового проката.

Для повышения эксплуатационной стойкости разливочного колеса целесообразно осуществлять постоянный контроль профиля его рабочей полости, не допуская отклонений, превышающих предельно допустимые значения. Отклонение размеров и конфигурации профиля от номинальных значений будет вызывать неравномерный контакт затвердевающей корочки со стенкой колеса, что может стать причиной возникновения дефектов геометрической формы заготовки и ее поверхности, негативно влияющих на качество получаемой катанки.

Литература

1. Southwire copper rod systems. URL: <http://www.southwire.com/scr/scr-copper-rod-systems.htm/> (дата обращения: 20.05.2017).
2. SMS-MEER. URL: <http://www.sms-group.com/> (дата обращения: 20.05.2017).
3. Continuum-Properzi. URL: <http://www.properzi.com/> (дата обращения: 20.05.2017).
4. Hazelett copper bar casters produce one-third of the world's copper rod, which is coiled for drawing into wire. URL: <http://www.hazelett.com/copper-bar/> (дата обращения: 20.05.2017).
5. American smelting and refining company — ASARCO. URL: <http://www.asarco.com/about-us/> (дата обращения: 21.05.2017).
6. Arderiu O.G., Properzi G. Continuous copper rod production from 100 % scrap // Proc. 65th Annual Convention of the Wire Association International (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). Wire Journal International, 1996. P. 75–82.
7. CRU Semins Market Service. Sept. 2010.
8. Lux T., Köhlhötter J., Maerz A., Wenzl C. Maerz direct-to-wire technology — optimized FRHC copper production // Wai's first-ever Global Continuous Casting Forum (Atlanta, USA, 2–5 May 2011). P. 321–329.
9. Garcia M. Scrap melting technology // Wai's first-ever Global Continuous Casting Forum (Atlanta, USA, 2–5 May 2011). P. 506–512.
10. Смирнов А.Н., Шутков И.В., Куберский С.В., Волков С.М. Применение литейно-прокатного модуля в комплексной технологии получения качественной продукции из медного лома // Электromеталлургия. 2012. No. 1. С. 8–12.
11. Shutov I.V., Smirnov A.N., Kuberskiy S.V. Casting and rolling module for obtaining rolled wire from refined copper // Metall. Mining Industry. 2011. Vol. 3. No. 6. P. 269–273.
12. Кац А.М., Шадек Е.Г. Теплофизические основы непрерывного литья слитков цветных металлов. М.: Metallургия, 1983.
13. Aizawa T., Niyama E., Kodama H., Horiguchi M., Kimura T., Endo M. Investigation of steel billets produced by a rotary type continuous caster // Trans. ISIJ. 1984. Vol. 24. P. 992–998.
14. Smirnov Y.N., Skliar V.A., Belevitin V.A., Shmyglya R.A., Smirnov O.Y. Defect healing in the axial zone of continuous-cast billet // Steel in Transl. 2016. Vol. 46. No. 5. P. 325–328.
15. Смирнов А.Н., Шутков И.В., Куберский С.В., Редько Г.А. Оценка влияния параметров непрерывной разлив-

- ки на характер затвердевания медной заготовки, отливаемой на колесо // Тр. Донбасского гос. технич. ун-та. Алчевск: ДонГТУ, 2012. Вып. 36. С. 186—196.
16. *Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г.* Оборудование промышленных предприятий. Т. 1. Развитие цветной металлургии. Тяжелые цветные металлы. М.: Теплотехник, 2010.
 17. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of cooper. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2002.
 18. *Бровман М.Я.* Кристаллизаторы установок непрерывного литья металлов. М.: Теплотехник, 2011.
 19. *Kumar A.A., Mehrotra S.P.* Mathematical model of single roll strip caster based on macroscopic enthalpy balances // *Steel Res.* 1991. Vol. 62. P. 164—170.
 20. *Thomas B.G.* The importance of numerical simulations for further improvements of the CC process // *Innovation Session (Linz, Austria, June 2000)*. 2000. No. 7. P. 1—11.
 21. *Takeshita K., Shingu P.H.* Thermal contact during the cooling by the single roller chill block casting // *Trans. Jap. Inst. Met.* 1986. Vol. 27. No. 6. P. 454—462.
 22. *Li G., Thomas B.G.* Transient thermal model of the continuous single-wheel thin-strip casting process // *Metall. Mater. Trans. B.* 1996. Vol. 27B. No. 3. P. 509—525.
 23. *Sychkov A.B., Sychkov M.A., Perchatnik A.V.* The transformation of defects in continuous-cast semifinished products into surface defects on rolled products // *Metallurgist.* 2006. Vol. 50. Iss. 1. P. 83—90.
 10. *Smirnov A.N., Shutov I.V., Kuberskiy S.V., Volkov S.M.* Primenenie liteino-prokatnogo modulya v kompleksnoi tekhnologii polucheniya kachestvennoi produktsii iz mednogo loma [The use of casting and rolling module in a complex technology for high-quality products from copper scrap]. *Elektrometallurgiya.* 2012. No. 1. P. 8—12.
 11. *Shutov I.V., Smirnov A.N., Kuberskiy S.V.* Casting and rolling module for obtaining rolled wire from refined copper. *Metall. Mining Industry.* 2011. Vol. 3. No. 6. P. 269—273.
 12. *Kats A.M., Shadek E.G.* Teplofizicheskie osnovy nepreryvnogo lit'ya slitkov tsvetnykh metallov [The thermophysical foundations of continuous casting of ingots of nonferrous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1983.
 13. *Aizawa T., Niyama E., Kodama H., Horiguchi M., Kimura T., Endo M.* Investigation of steel billets produced by a rotary type continuous caster. *Trans. ISIJ.* 1984. Vol. 24. P. 992—998.
 14. *Smyrnov Y.N., Skliar V.A., Belevitin V.A., Shmyglya R.A., Smyrnov O.Y.* Defect healing in the axial zone of continuous-cast billet. *Steel in Transl.* 2016. Vol. 46. No. 5. P. 325—328.
 15. *Smirnov A.N., Shutov I.V., Kuberskiy S.V., Red'ko G.A.* Ot-senka vliyaniya parametrov nepreryvnoi razlivki na kharakter zatverdevaniya mednoi zagotovki, otlivamoim na koleso [Evaluation of influence of parameters of continuous casting on the character of solidification of the copper billet, casted on the wheel]. In: *Trudy Donbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [In: *Works of the Donbass State Technical University*]. Alchevsk: DonGTU, 2012. Iss. 36. P. 186—196.
 16. *Lisienko V.G., Shchelokov Ya.M., Ladygichev M.G.* Obo-rudovanie promyshlennykh predpriyatii. T. 1. Razvitie tsvetnoi metallurgii. Tyazhelye tsvetnye metally [Equipment of industrial enterprises. Vol. 1. The development of non-ferrous metallurgy. Heavy non-ferrous metals]. Moscow: Teplotekhnik, 2010.
 17. *Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K.* Extractive metallurgy of cooper. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2002.
 18. *Brovman M.Ya.* Kristallizatory ustanovok nepreryvnogo lit'ya metallov [The mold equipment of continuous casting of metals]. Moscow: Teplotekhnik, 2011.
 19. *Kumar A.A., Mehrotra S.P.* Mathematical model of single roll strip caster based on macroscopic enthalpy balances. *Steel Res.* 1991. Vol. 62. P. 164—170.
 20. *Thomas B.G.* The importance of numerical simulations for further improvements of the CC process. In: *Innovation Session (Linz, Austria, June 2000)*. No. 7. P. 1—11.
 21. *Takeshita K., Shingu P.H.* Thermal contact during the cooling by the single roller chill block casting. *Trans. Jap. Inst. Met.* 1986. Vol. 27. No. 6. P. 454—462.
 22. *Li G., Thomas B.G.* Transient thermal model of the continuous single-wheel thin-strip casting process. *Metall. Mater. Trans. B.* 1996. Vol. 27B. No. 3. P. 509—525.
 23. *Sychkov A.B., Sychkov M.A., Perchatnik A.V.* The transformation of defects in continuous-cast semifinished products into surface defects on rolled products. *Metallurgist.* 2006. Vol. 50. Iss. 1. P. 83—90.

References

1. Southwire copper rod systems. URL: <http://www.southwire.com/scr/scr-copper-rod-systems.htm/> (accessed: 20.05.2017).
2. SMS-MEER. URL: <http://www.sms-group.com/> (accessed: 20.05.2017).
3. Continuus-Properzi. URL: <http://www.properzi.com/> (accessed: 20.05.2017).
4. Hazelett copper bar casters produce one-third of the world's copper rod, which is coiled for drawing into wire. URL: <http://www.hazelett.com/copper-bar/> (accessed: 20.05.2017).
5. American smelting and refining company — ASARCO. URL: <http://www.asarco.com/about-us/> (accessed: 21.05.2017).
6. *Arderiu O.G., Properzi G.* Continuous copper rod production from 100 % scrap. In: Proc. 65th Annual Convention of the Wire Association International (Atlanta, Georgia, USA, March 1995). *Wire Journal International.* 1996. P. 75—82.
7. CRU Semins Market Service. Sept. 2010.
8. *Lux T., Köhlhötter J., Maerz A., Wenzl C.* Maerz direct-to-wire technology — optimized FRHC copper production. In: *Wai's first-ever Global Continuous Casting Forum (Atlanta, USA, 2—5 May 2011)*. P. 321—329.
9. *Garcia M.* Scrap melting technology. In: *Wai's first-ever Global Continuous Casting Forum (Atlanta, USA, 2—5 May 2011)*. P. 506—512.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ПРИ СТАРЕНИИ НА ШТАМПУЕМОСТЬ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА Д16

© 2017 г. **Ф.В. Гречников, Е.А. Носова**

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

Статья поступила в редакцию 07.04.17 г., доработана 24.06.17 г., подписана в печать 27.06.17 г.

Актуальность работы связана с повышением требований к точности штамповок из термически упрочняемых алюминиевых сплавов, применяемых также для изготовления слоистых композитов. Эти требования могут быть обеспечены за счет управления структурой листовых заготовок, в частности фазовым составом. В представленной работе приведены результаты экспериментального исследования влияния режимов старения на состав, характер распределения дисперсных фаз и штампуемость листовых заготовок из сплава Д16. Термическая обработка заключалась в проведении закалки с температуры 500 °С в воду комнатной температуры и последующем старении: естественное старение в течение 7 сут, искусственное старение при $t = 50, 100, 150$ и 200 °С с выдержкой при каждой температуре 15, 30, 60, 120 и 240 мин. Предложен способ количественной оценки характера распределения дисперсных фаз по изображению микроструктуры. Штампуемость оценивалась с помощью числа текучести, т.е. отношения предела текучести к пределу прочности. Установлено, что с повышением температуры и времени выдержки при старении число текучести увеличивается, что указывает на снижение пригодности сплава к операциям листовой штамповки. Старение при $t = 50$ °С не привело к появлению дисперсных фаз – как при изучении структуры в оптическом микроскопе, так и с помощью электронной микроскопии. Неоднородность распределения дисперсных фаз внутри зерна возрастает на ранних этапах старения при длительности выдержки до 1 ч для температур 100, 150 и 200 °С и снижается при последующем увеличении времени выдержки до 4 ч. Корреляции между однородностью распределения фаз и числом текучести не выявлено. В большей степени на показатели штампуемости оказывает влияние химический состав фаз, который меняется в зависимости от режима обработки: после отжига и естественного старения выделяются преимущественно фазы θ и S, при температуре старения до 150 °С при выдержках до 1 ч – фазы T, θ и S, а при длительных выдержках и $t > 150$ °С – фаза θ .

Ключевые слова: дюралюминий, структура, число текучести, старение, дисперсные включения, фазовый состав.

Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., зав. кафедрой обработки металлов давлением Самарского университета (443086, г. Самара, Московское ш., 34). E-mail: gretch@ssau.ru.

Носова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета. E-mail: eanosova@mail.ru.

Для цитирования: Гречников Ф.В., Носова Е.А. Влияние состава и распределения дисперсных фаз при старении на штампуемость листов из сплава Д16 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 60–68.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-60-68.

Grechnikov F.V., Nosova E.A.

Effect of dispersed phase composition and distribution after aging on formability of D16 aluminium alloy sheets

The relevance of this paper is connected with rising accuracy requirements to stamped parts made of aged aluminium alloys applied also for layered composite making. These requirements can be met by controlling the sheet blank structure, and particularly its phase composition. The paper provides experimental results obtained when studying the effect of aging modes on the composition, dispersed phase distribution pattern and formability of sheet samples made of D16 (AA2024) aluminium alloy. Heat treatment consisted in quenching from a temperature of 500 °C into room temperature water and further aging: natural aging during 7 days, artificial aging at temperatures of 50, 100, 150 and 200 °C and holding at each temperature during 15, 30, 60, 120 and 240 minutes. The quantitative method is proposed to evaluate the dispersed phase distribution pattern by microstructure pictures. Formability was evaluated using the stamping number, i.e. a proof/ultimate factor. It was found that the stamping number rises as the aging temperature and holding time are increased, which shows the lower alloy applicability for sheet stamping operations. No dispersed phase was formed when aged at $t = 50$ °C in both optical metallography and scan electron microscopy cases. The non-uniformity of dispersed phase distribution inside a grain rises at initial aging stages with a holding time less than 1 hour at 100, 150 and 200 °C and decreases with a further increase in the holding time up to 4 hours. No correlation was observed between the uniformity of phase distribution and the stamping number. The chemical composition of phases has a greater effect on the formability and changes depending on a heat treatment mode: annealing and natural aging primarily lead to the θ and S phase precipitation; aging at temperatures below 150 °C with a

holding time less than 1 hour lead to the θ , S and T phase precipitation; θ phase appears after aging at temperatures over 150 °C with long holding times.

Keywords: aluminium alloy, structure, stamping number, aging, dispersed inclusions, phase composition.

Grechnikov F.V. – Dr. Sci. (Tech.), academician of the RAS, head of Department of metal forming, Samara University (443086, Russia, Samara, Moskovskoe shosse, 34). E-mail: gretch@ssau.ru.

Nosova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of metal technology and aviation material science, Samara University. E-mail: eanosova@mail.ru.

Citation: Grechnikov F.V., Nosova E.A. Vliyaniye sostava i raspredeleniya dispersnykh faz pri starenii na shtampuemost' listov iz splava D16. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 60–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-60-68.

Введение

Несмотря на разработки новых алюминиевых сплавов в России и за рубежом, внедрение их в конструкции летательных аппаратов сдерживается из-за консервативности отрасли и сочетания высоких свойств традиционных сплавов. Одним из примеров является наиболее популярный в машиностроении сплав D16 (зарубежный аналог AA2024), который применяется для изготовления основных силовых элементов планера, особенно в самолетах с длительным ресурсом и в местах, не доступных или трудно доступных осмотру.

В последние годы появились разработки, связанные с созданием и обработкой металл-полимерных слоистых композитов, в основе которых применяется сплав D16 [1, 2]. Они направлены на получение особых свойств в конечных изделиях благодаря выбору марок и толщины исходных материалов, схемы их сборки и последующей обработки. Так, для изготовления конечных деталей и узлов используются технологии, которые совмещают операции листовой штамповки, что позволяет существенно увеличить предельные возможности формоизменения материалов [3–5]. Но вместе с тем в ряде работ установлено, что способность листовых композитных материалов к операциям листовой штамповки напрямую зависит от технологических свойств металлической матрицы.

Повышение технологичности деформируемых алюминиевых сплавов основано на изучении технологий получения листовых заготовок, влияния режимов прокатки, термической обработки на особенности структуры полуфабрикатов. Например, в работах [6, 7] представлены результаты исследования влияния старения на механические свойства и структуру сплавов W319 и AA2024, которые показывают зависимость характера выделения дисперсных фаз в процессе естественного старения от режимов холодной обработки и закалки.

В работе [8] приводятся результаты, свидетельствующие о влиянии сочетания легирующих элементов Mg и Si, а также добавок меди на предельные характеристики формоизменения сплавов системы Al–Mg–Si. При этом, однако, дисперсную структуру оценивали визуально, без применения количественных доказательств.

В работе [9] определяли, как влияют интенсивная пластическая деформация и режимы старения на прочность и пластичность сплава 2024, аналога D16. С другой стороны, авторами [10, 11] показано, что структура сплавов может быть описана с помощью энтропийного подхода. Так, результаты исследования [10] свидетельствуют, что с повышением упорядоченности структуры в сплавах повышается прочность, снижается пластичность, что отрицательно сказывается на способности материалов к пластическому формоизменению. Это наталкивает на мысль о влиянии размера зерна и его неоднородности, характера распределения дисперсных фаз, вида компонент текстуры на штампуемость листовых заготовок из одного материала, но после различных обработок (отжиг, деформация, закалка, старение).

Исследованиями [12] установлено, что растворение фазы S (Al₂CuMg) при последующем старении сплава D16 дает наибольшее упрочнение по сравнению с влиянием фазы θ (Al₂Cu) этой системы.

Для оценки штампуемости листовых полуфабрикатов используют различные методы и показатели: технологические пробы по Эриксену, предельный коэффициент вытяжки, угол упругой отдачи, минимальный радиус гибки, число штампуемости и пр. Как правило, эти показатели носят разрозненный характер. Например, высокие значения коэффициента штампуемости, минимального радиуса гибки, угла пружинения свидетельствуют о низкой склонности материалов к операциям ли-

стовой штамповки. И наоборот, большие величины предельного коэффициента вытяжки, высоты лунки при испытаниях по Эриксену говорят о хороших показателях штампуемости.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния режимов старения листового сплава Д16 на состав и характер распределения дисперсных фаз для повышения технологических свойств в операциях листовой штамповки на примере числа текучести.

Используемые материалы и методика исследования

В качестве исходных материалов применяли листовые заготовки из сплава Д16 толщиной 1,8 мм без плакировки, которые разрезали вдоль направления прокатки на образцы для проведения испытаний на одноосное растяжение, и технологические пробы. Химический состав исследуемых заготовок, полученный с помощью энергодисперсионной приставки электронного микроскопа «Tescan Vega» (Чехия), приведен в табл. 1.

Термическая обработка заключалась в проведении отжига при температуре 500 °С с выдержкой в течение 1 ч и охлаждением в печи всех образцов. После отжига оставлены контрольные образцы, которые дальнейшей термообработке не подвергались. Для остальных образцов выполнялась закалка путем нагрева до температуры 500±5 °С и последующего охлаждения в воде комнатной температуры. Далее образцы были разделены на партии, для которых проводилось естественное старение в течение 7 сут и искусственное старение при $t_{\text{стар}} = 50, 100, 150$ и 200 °С с выдержкой при каждой температуре 15, 30, 60, 120 и 240 мин. Охлаждение после старения происходило на воздухе.

Для оценки механических свойств осуществлялись испытания на одноосное растяжение согласно ГОСТ 11701 «Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент». На основании

полученных данных о пределе прочности (σ_B) и условном пределе текучести ($\sigma_{0,2}$) определяли число текучести ($\sigma_{0,2}/\sigma_B$).

Для исследования микроструктуры были подготовлены микрошлифы с плоской поверхности листа. Травление проводили в растворе состава: H₂O — 95 %, HF — 2 %, HNO₃ — 3 %. Время травления составляло 5 с при температуре 20 °С.

Характер распределения дисперсных фаз оценивали следующим путем. Отбор и фотографирование микроструктуры выполняли таким образом, чтобы в поле зрения попадало только одно зерно целиком. Такое наблюдение при выбранных режимах обработки обеспечивало увеличение 650× оптического микроскопа «Axiovert» (Германия). Далее на полученной микроструктуре проводили 3 горизонтальных и 3 вертикальных линии от одной границы зерна до другой. Отмечались дисперсные включения в виде точек, находящиеся на ближайшем расстоянии к проведенным линиям. Эти точки соединялись прямыми отрезками. В результате построения получалось 6 ломаных кривых. На рис. 1 показан пример микроструктуры сплава после закалки и старения и выделен один из отрезков ломаной линии, позволяющей оценить равномерность распределения фаз.

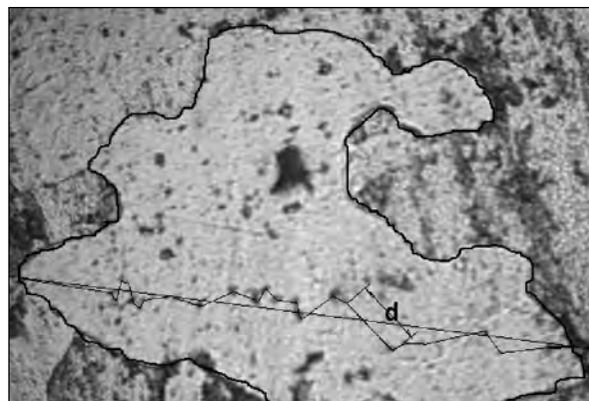


Рис. 1. Микроструктура сплава Д16 после старения ($t_{\text{стар}} = 150$ °С, $\tau = 2$ ч) и пример нахождения расстояний между фазами
Увеличение — 650×

Таблица 1

Химический состав, мас.%, исследуемых листовых заготовок

Тип маркировки	Al	Cu	Mg	Zn	Fe	Si	Mn	Cr	Ti
ГОСТ 4784	Осн.	3,8–4,9	1,2–1,8	до 0,25	до 0,5	до 0,5	0,3–0,9	до 0,1	до 0,15
ASTM	Осн.	3,8–4,9	1,2–1,8	до 0,25	до 0,5	до 0,5	0,3–0,9	до 0,1	до 0,15
Исследуемый образец	Осн.	4,2	1,5	0,015	0,3	0,3	0,6	0,07	0,08

Как видно из рис. 1, расстояния между дисперсными включениями отличаются большой степенью неоднородности. У каждой кривой измерялось расстояние между точками (d), которое делилось пополам. Полученные отрезки характеризовали радиус зоны, свободной от включений. По полученному массиву данных строили графики вероятности распределения частиц, представленные на рис. 2.

Видно (см. рис. 2), что чем равномернее распределение частиц внутри зерна, например после отжига, тем более вытянутым вдоль вертикальной асимптоты выглядит график вероятности (рис. 2, *а*). И наоборот, чем неоднороднее распределение частиц, например на ранних стадиях старения, тем график вероятности распределения частиц более пологий и располагается ближе к горизонтальной линии (рис. 2, *б*).

Количественно неоднородность структуры оценивали по формуле

$$H = b/(\rho B),$$

где b — ширина графика вероятности на половине высоты; ρ — значение половины расстояния между частицами, соответствующее наибольшей вероятности; B — значение наибольшей вероятности повторения расстояния между частицами. Сравнение рис. 2, *а* и 2, *б* показывает, что в последнем случае (для более широкого графика) значение неоднородности будет больше. То есть чем меньше H , тем равномернее распределены частицы внутри зерна.

Оценку фазового состава сплава проводили с помощью растрового электронного микроскопа «Tescan Vega» при увеличении $5000\times$.

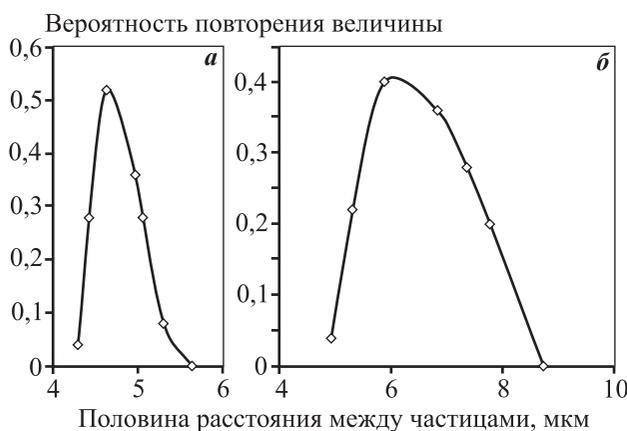


Рис. 2. Графики равномерности распределения частиц после отжига (*а*) и старения при $t_{\text{стар}} = 200^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин (*б*)

Результаты исследования

На рис. 3 представлены зависимости числа текучести листовых заготовок, а также изменения неоднородности распределения дисперсных фаз от режимов обработки (температуры и продолжительности старения). Видно, что с увеличением времени старения число текучести ($\sigma_{0,2}/\sigma_B$) возрастает для всех температур, что говорит об ухудшении штампуемости. После отжига число текучести в сплаве Д16 составило 0,7. Для образцов, подвергнутых закалке и старению, значения этого показателя ниже ($\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,022 \div 0,11$), чем после отжига, что свидетельствует о хорошей пригодности сплава Д16 к операциям листовой штамповки в закаленном и состаренном состоянии.

Следует отметить нестабильность изменения числа текучести на ранних этапах старения при выдержках до 1 ч при температурах 50 и 100°C . Например, для $t_{\text{стар}} = 50^\circ\text{C}$ в течение первых 30 мин наблюдается рост числа текучести, затем увеличение выдержки приводит к его снижению, а более

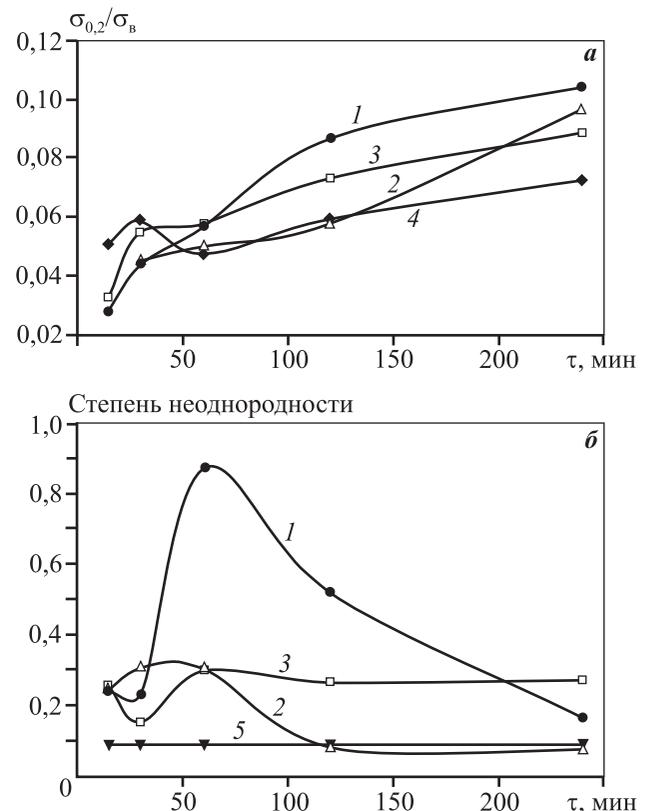


Рис. 3. Число текучести образцов (*а*) и изменение неоднородности распределения дисперсных фаз в их микроструктуре (*б*) в зависимости от температуры и продолжительности старения $t_{\text{стар}}$, $^\circ\text{C}$: 200 (1), 150 (2), 100 (3), 50 (4), после отжига (5)

Таблица 2

Химический состав, мас.%, матричного раствора образцов

Режим обработки	Al	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn
Отжиг (500 °С, 1ч)	95,06	1,11	0,28	—	3,26	0,29
Закалка (500 °С, 30 мин) + естественное старение	93,73	0,9	0,5	—	4,19	—
Закалка (500 °С, 30 мин) + искусственное старение (100 °С, 15 мин)	87,78	1,26	0,85	1,26	3,99	0,27
Закалка (500 °С, 30 мин) + искусственное старение (100 °С, 30 мин)	88,75	1,29	0,49	—	3,99	—
Закалка (500 °С, 30 мин) + искусственное старение (200 °С, 15 мин)	92,59	1,09	0,46	—	4,44	0,3
Закалка (500 °С, 30 мин) + искусственное старение (200 °С, 30 мин)	87,96	1,13	0,45	—	3,02	—

длительные выдержки при старении вызывают устойчивое повышение величины $\sigma_{0,2}/\sigma_B$. Для температуры старения 100 °С уменьшения этого показателя при $\tau = 30\div 60$ мин не происходит, также нет и его заметного роста, как, например, при $t_{\text{стар}} = 150$ и 200 °С. Для температуры старения 50 °С выделений дисперсных фаз не было обнаружено ни методом оптической металлографии, ни при исследовании с помощью электронной микроскопии.

Из рис. 3, б видно, что старение вызывает повышение неоднородности распределения дисперсных фаз при выдержках до 1 ч (60 мин). При этой величине τ заметен максимальный уровень этого показателя для всех температур нагрева. Длительные выдержки в течение 2—4 ч приводят к снижению неоднородности выделения вторичных включений. Для $t_{\text{стар}} = 150$ °С наблюдается наименьшая неоднородность из всех температур старения уже при $\tau = 2$ ч. Такой же неоднородностью обладали отожженные образцы, имеющие наиболее однородную структуру распределения дисперсных фаз.

Изучение влияния неоднородности на число текучести показало отсутствие корреляции между этими характеристиками.

Для оценки влияния химического состава дисперсных фаз на штампуемость рассмотрим структуру образцов, приведенную на рис. 4, и составы спектров (табл. 2), сделанные для области матричного раствора (серый фон на рис. 4) и дисперсных фаз (светлые включения). Слева на рис. 4 представлены изображения микроструктуры, в центре — карта распределения меди, справа — карта распределения магния.

Как следует из карт распределения меди и магния (см. рис. 4), после отжига (рис. 4, а) светлые включения богаты медью и обеднены магнием, что может свидетельствовать о выделении θ -фазы (Al_2Cu). Наряду с фазой θ видны также и обога-

щенные магнием частицы — фазы Т ($\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_3$) или S (Al_2CuMg).

После естественного старения (рис. 4, б) в структуре сплава присутствует фаза, обогащенная медью (светлые пятна на карте распределения меди), и фаза без магния (темные пятна на карте распределения магния) — вероятно, фаза θ (Al_2Cu).

Светлые пятна на карте распределения меди и магния в образце после старения при температуре 100 °С, 15 мин (рис. 4, в) и их частичное несовпадение между собой свидетельствуют о наличии фаз S (Al_2CuMg), θ (Al_2Cu) и Т ($\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_3$). Более длительная выдержка — до 30 мин (рис. 4, г) обуславливает исчезновение фаз Т и S.

Повышение температуры старения до 200 °С приводит к преимущественному выделению фазы θ .

Анализ состава фаз подтверждается анализом химического состава матричного раствора (см. табл. 2) и светлых включений дисперсных фаз. Как видно из табл. 2, самое низкое содержание легирующих элементов наблюдается в образцах после отжига и естественного старения. Высокое содержание легирующих элементов сохраняется после искусственного старения при температуре 100 °С.

Обсуждение результатов

Число текучести листовых образцов из сплава Д16 после закалки и старения оказалось ниже, чем после отжига, что способствовало более высокой штампуемости сплава в закаленном и состаренном состоянии.

Увеличение числа текучести с ростом температуры и продолжительности выдержки при старении показывает ухудшение технологичности сплава Д16. Низкие температуры старения (50—150 °С) на ранних этапах при продолжительности выдержки до 1 ч приводят к немонотонному изменению штампуемости, что, вероятно, вызвано

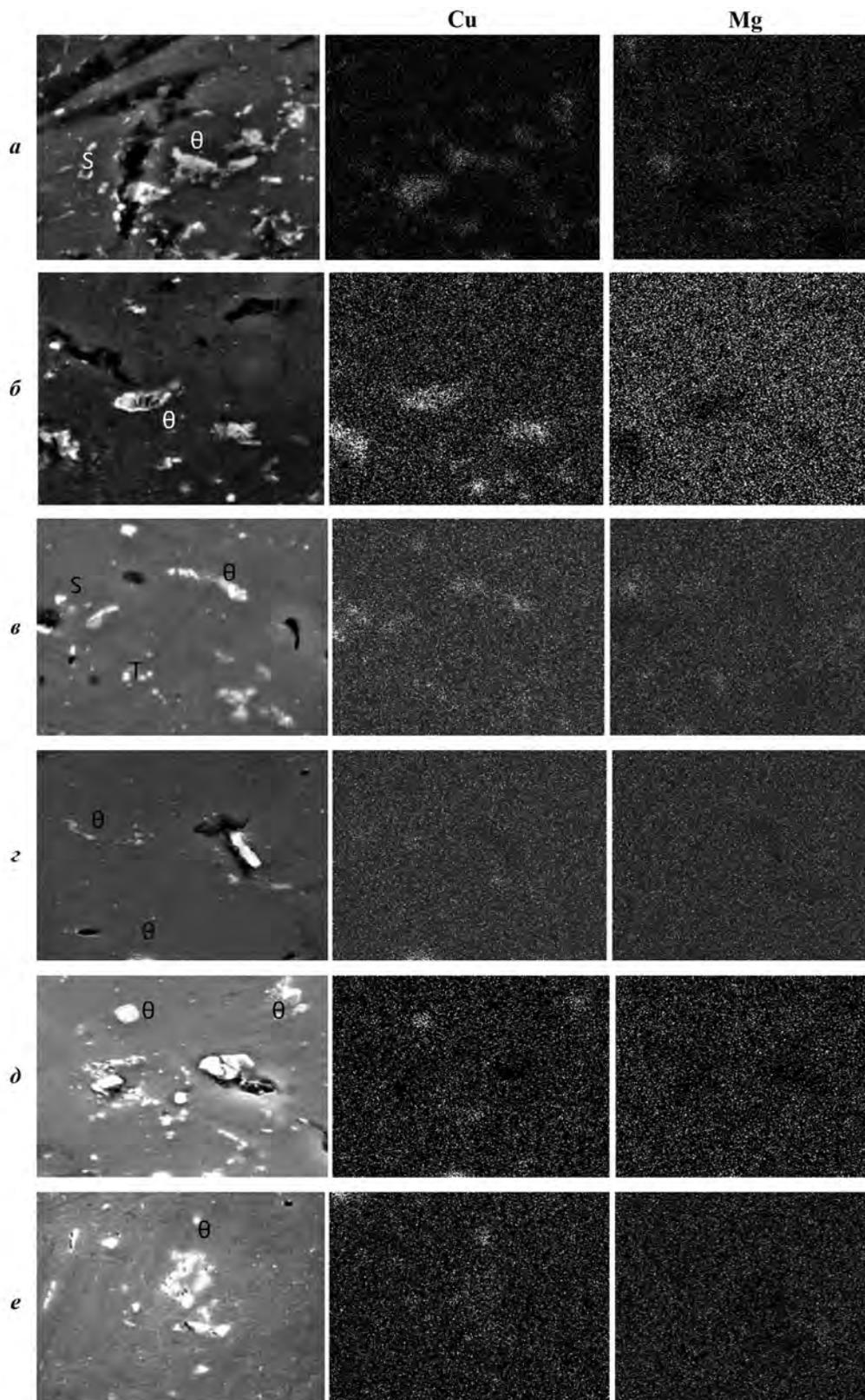


Рис. 4. Микроструктура образцов и карты распределения меди и магния для выбранной области съемки ($\times 5000$)
a – после отжига ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч); *б* – после закалки ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) и естественного старения; *в* – после закалки ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) и искусственного старения ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин); *г* – после закалки ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) и искусственного старения ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин);
д – после закалки ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) и искусственного старения ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин); *е* – после закалки ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин) и искусственного старения ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин)

протеканием зонного старения, поскольку для температуры старения 50 °С при всех выдержках дисперсных фаз не было обнаружено.

В отличие от сплавов системы Al—Mg, в которых дисперсная фаза выделяется преимущественно по границам зерен [12—14], выделение дисперсных фаз в сплаве Д16 происходит по всей площади зерна. После отжига и после естественного старения частицы фаз наиболее крупные, что препятствует движению дислокаций и в дальнейшем снижает пластичность и штампуемость. Кроме того, после отжига твердый раствор менее насыщен легирующими элементами, чем после закалки и старения, что приводит к большей разнице в прочности и пластичности между ним и частицами дисперсных фаз. А это, в свою очередь, может вызывать ухудшение штампуемости. При искусственном старении частицы дисперсных фаз значительно мельче. Это совпадает с наблюдениями авторов работ [15, 16]. По причине снижения пластичности при естественном старении операции правки листов растяжением сплава Д16, а также операции обтяжки для получения оболочек на производстве проводят в холодном состоянии непосредственно после закалки или в течение первых суток.

При старении некоторых сплавов (алюминиевых, титановых, железных, никелевых и др.) вблизи границ зерен матричного раствора распада не происходит и отчетливо видны зоны, свободные от выделений. В алюминиевых сплавах ширина таких зон составляет обычно доли микрона и они видны только под электронным микроскопом [17].

Экспериментальные данные, представленные в исследовании [18], показывают, что с уширением свободных от выделений приграничных зон пластичность растет (при понижении температуры нагрева под закалку) и повышается стойкость против коррозии под напряжением (при замедлении закалочного охлаждения). Рост пластичности объясняется тем, что в мягкой приграничной зоне полнее релаксируют напряжения, которые концентрируются в месте остановки полосы скольжения границей зерна. Чем шире мягкая зона, тем полнее релаксируют эти напряжения и тем самым затрудняется зарождение и развитие здесь трещин.

Зависимость штампуемости от фазового состава, вероятно, связана со свойствами частиц и состоянием границ с матричным раствором. Некогерентные границы могут снижать пластичность и штампуемость сплава, как показано в работе [19]. Этим можно объяснить довольно низкие показате-

ли числа текучести образцов из сплава Д16, полученные в настоящем исследовании для старения при температуре 50 °С, после которого выделений дисперсных фаз не было обнаружено.

Высокое содержание легирующих элементов в матричном растворе может оказывать влияние на число текучести. Например, по данным [20], увеличение однородности микроструктуры приводит к повышению вязкости в сплавах системы Al—Cu—Mg—Zn. После двухступенчатого старения, результаты которого представлены в работе [21], наблюдается обеднение твердого раствора легирующими элементами, что позволяет повысить точность получаемых штамповок.

Выводы

1. Установлено, что отжиг приводит к наиболее равномерному распределению дисперсных фаз, при этом число текучести равно 0,7. Закалка способствует минимизации значений числа текучести, а следовательно, повышению пригодности сплава Д16 к операциям листовой штамповки.

2. При искусственном старении число текучести возрастает с увеличением температуры старения и продолжительности выдержки.

3. Неоднородность распределения дисперсных фаз после старения при температурах 100—200 °С повышается при $\tau < 1$ ч, а при более длительных выдержках снижается, приближаясь к отожженному состоянию. Характер распределения дисперсных фаз не оказывает влияния на штампуемость.

4. Химический состав фаз зависит от режимов обработки и оказывает значительное влияние на штампуемость сплава Д16. После естественного или искусственного старения при температуре 200 °С выделяются преимущественно включения θ -фазы, после отжига — включения θ - и S-фаз, после старения при температуре 100 °С — θ -, S- и T-фаз. Наибольшее содержание легирующих элементов обнаружено в твердом растворе алюминия после отжига и естественного старения, наименьшее — после искусственного старения при температуре 100 °С.

Литература

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмопленки СИАЛ-1441 и сотрудничество с AIRBUS и TU DELFT // Цвет. металлы. 2013. No. 9 (849). С. 50—53.

2. Kotik H.G., Perez Ipiña J.E. Short-beam shear fatigue behavior of fiber metal laminate (Glare) // *Int. J. Fatigue*. 2017. Vol. 95. P. 236–242.
3. Гречников Ф.В., Антипов В.В., Ерисов Я.А., Гречникова А.Ф. Повышение технологичности алюмокомпозитов путем формирования в листах из сплава В95 эффективной кристаллографической текстуры // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2014. No. 6. С. 38–43.
4. Постнов А.В., Постнов В.И., Казаков И.А. Особенности технологий формования профильных конструкций из металлополимерных композиционных материалов // *Изв. Самарского науч. центра РАН*. 2009. Т. 11. No. 3 (2). С. 499–508
5. Bikakis G.S.E., Savaidis A. FEM simulation of simply supported GLARE plates under lateral indentation loading and unloading // *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2016. Vol. 83. P. 2–10.
6. Biswas A., Siegel D.J., Seidman D.N. Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy // *Acta Mater.* 2014. No. 75. P. 322–336.
7. Cheng S., Zhao Y.H., Zhu Y.T., Ma E. Optimizing the strength and ductility of fine structured 2024 Al alloy by nano-precipitation // *Acta Mater.* 2007. No. 55. P. 5822–5832
8. Zhong H., Rometsch P.A., Cao L., Estrin Yu. The influence of Mg/Si ratio and Cu content on the stretch formability of 6xxx aluminium alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. No. 651. P. 688–697.
9. Xu X., Zhao Yu., Ma B., Zhang J., Zhang M. Rapid grain refinement of 2024 Al alloy through recrystallization induced by electropulsing // *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. No. 612. P. 223–226.
10. Рудской А.И., Колбасников Н.Г., Рингинен Д.А. Получение субмикронной и нанокристаллической структуры металлов методами горячей и теплой деформации // *Науч.-техн. ведомости Санкт-Петерб. гос. политех. ун-та*. 2011. No. 123. С. 191–205.
11. Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю. Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. СПб.: Санкт-Петерб. гос. политех. ун-т, 2006.
12. Yi G., Littrell K.C., Poplawsky J.D., Cullen D.A., Sundberg E., Free M.L. Characterization of the effects of different tempers and aging temperatures on the precipitation behavior of Al–Mg (5.25 at.%) –Mn alloys // *Mater. Design*. 2017. Vol. 118. P. 22–35.
13. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов (с прил. атласа макро- и микроструктур). 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1970.
14. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
15. Cochard A., Zhu K., Joulié S., Douin J., Huez J., Robbio-la L., Sciau P., Brunet M. Natural aging on Al–Cu–Mg structural hardening alloys — investigation of two historical duralumins for aeronautics // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 259–269.
16. Abúndez A., Pereyra I., Campillo B., Serna S., Alcudia E., Molina A., Blanco A., Mayén J. Improvement of ultimate tensile strength by artificial ageing and retrogression treatment of aluminium alloy 6061 // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 668. P. 201–207
17. Lia X.M., Starink M.J. Identification and analysis of intermetallic phases in overaged Zr-containing and Cr-containing Al–Zn–Mg–Cu alloys // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. No. 2. P. 471–476.
18. Lu Ya., Wang J., Li X., Chen Y., Zhou D., Zhou G., Xu W. Effect of pre-deformation on the microstructures and properties of 2219 aluminum alloy during aging treatment // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 699. P. 1140–1145.
19. Strobel K., Lay M.D.H., Easton M.A., Sweet L., Zhu S., Parson N.C., Hill A.J. Effects of quench rate and natural ageing on the age hardening behaviour of aluminium alloy AA6060 // *Mater. Charact.* 2016. Vol. 111. P. 43–52.
20. Hannard F., Pardoën T., Maire E., Bourlot C. Le, Mokso R., Simar A. Characterization and micromechanical modelling of microstructural heterogeneity effects on ductile fracture of 6xxx aluminium alloys // *Acta Mater.* 2016. Vol. 103. P. 558–572.
21. Song Y.F., Ding X.F., Xiao L.R., Zhao X.J., Cai Z.Y., Guo L., Li Y.W., Zheng Z.Z. Effects of two-stage aging on the dimensional stability of Al–Cu–Mg alloy // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 701. P. 508–514.

References

1. Kablov E.N., Antipov V.V., Senatorova O.G. Sloistye alyumostekloplastiki SIAL-1441 i sotrudnichestvo s AIRBUS i TU DELFT [Layer aluminium glass plastics SIAL-1441 and collaboration with AIRBUS and TU DELFT]. *Tsvetnye metally*. 2013. No. 9 (849). P. 50–53.
2. Kotik H.G., Perez Ipiña J.E. Short-beam shear fatigue behavior of fiber metal laminate (Glare). *Int. J. Fatigue*. 2017. Vol. 95. P. 236–242.
3. Grechnikov F.V., Antipov V.V., Erisov Ya.A., Grechnikova A.F. Povyshenie tekhnologichnosti alyumostekloplastikov putem formirovaniya v listakh iz splava V95 effektivnoi kristallograficheskoi tekstury [Aluminium-glass plastic technological ability increasing via formation in alloy V95 sheets of effective crystallographic texture]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2014. No. 6. P. 38–43.

4. *Postnov A.V., Postnov V.I., Kazakov I.A.* Osobennosti tekhnologii formovaniya profil'nykh konstruksii iz metallopolymernykh kompozitsionnykh materialov [Features of profile constructions forming from metal-polymer composite materials]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2009. Vol. 11. No. 3 (2). P. 499–508.
5. *Bikakis G.S.E., Savaidis A.* FEM simulation of simply supported GLARE plates under lateral indentation loading and unloading. *Theor. Appl. Fracture Mech.* 2016. Vol. 83. P. 2–10.
6. *Biswas A., Siegel D.J., Seidman D.N.* Compositional evolution of Q-phase precipitates in an aluminum alloy. *Acta Mater.* 2014. No. 75. P. 322–336.
7. *Cheng S., Zhao Y.H., Zhu Y.T., Ma E.* Optimizing the strength and ductility of fine structured 2024 Al alloy by nano-precipitation. *Acta Mater.* 2007. No. 55. P. 5822–5832
8. *Zhong H., Rometsch P.A., Cao L., Estrin Yu.* The influence of Mg/Si ratio and Cu content on the stretch formability of 6xxx aluminium alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. No. 651. P. 688–697.
9. *Xu X., Zhao Yu., Ma B., Zhang J., Zhang M.* Rapid grain refinement of 2024 Al alloy through recrystallization induced by electropulsing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. No. 612. P. 223–226.
10. *Rudskoi A.I., Kolbasnikov N.G., Ringinen D.A.* Poluchenie submikronnoi i nanokristallicheskoj struktury metallovo metodami goryachei i teploi deformatsii [Receiving of submicron and nanocrystalline structure by hot and warm deformation methods]. *Nauchno-tehnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*. 2011. No. 123. P. 191–205.
11. *Kolbasnikov N.G., Kondrat'ev S.Yu.* Struktura. Entropiya. Fazovye prevrashcheniya i svoystva metallov [Structure. Entropy. Phase transformation and properties of metals]. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskii gos. politekhnicheskii universitet, 2006.
12. *Yi G., Littrell K.C., Poplawsky J.D., Cullen D.A., Sundberg E., Free M.L.* Characterization of the effects of different temperatures and aging temperatures on the precipitation behavior of Al–Mg (5.25 at.%)–Mn alloys. *Mater. Design*. 2017. Vol. 118. P. 22–35.
13. *Mal'tsev M.V.* Metallografiya promyshlennykh tsvetnykh metallov i splavov [Metallography of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1970.
14. *Kolachev B.A., Livanov V.A., Elagin V.I.* Metallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetykh metallov i splavov [Metal science and heat treatment of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 2001.
15. *Cochard A., Zhu K., Joulié S., Douin J., Huez J., Robbiola L., Sciau P., Brunet M.* Natural aging on Al–Cu–Mg structural hardening alloys – investigation of two historical duralumins for aeronautics. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 690. P. 259–269.
16. *Abúndez A., Pereyra I., Campillo B., Serna S., Alcudia E., Molina A., Blanco A., Mayén J.* Improvement of ultimate tensile strength by artificial ageing and retrogression treatment of aluminium alloy 6061. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 668. P. 201–207
17. *Lia X.M., Starink M.J.* Identification and analysis of intermetallic phases in overaged Zr-containing and Cr-containing Al–Zn–Mg–Cu alloys. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. No. 2. P. 471–476.
18. *Lu Ya., Wang J., Li X., Chen Y., Zhou D., Zhou G., Xu W.* Effect of pre-deformation on the microstructures and properties of 2219 aluminum alloy during aging treatment. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 699. P. 1140–1145.
19. *Strobel K., Lay M.D.H., Easton M.A., Sweet L., Zhu S., Parson N.C., Hill A.J.* Effects of quench rate and natural ageing on the age hardening behaviour of aluminium alloy AA6060. *Mater. Charact.* 2016. Vol. 111. P. 43–52.
20. *Hannard F., Pardoën T., Maire E., Bourlot C. Le, Mokso R., Simar A.* Characterization and micromechanical modelling of microstructural heterogeneity effects on ductile fracture of 6xxx aluminium alloys. *Acta Mater.* 2016. Vol. 103. P. 558–572.
21. *Song Y.F., Ding X.F., Xiao L.R., Zhao X.J., Cai Z.Y., Guo L., Li Y.W., Zheng Z.Z.* Effects of two-stage aging on the dimensional stability of Al–Cu–Mg alloy. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 701. P. 508–514.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛИГАТУРНЫХ СПЛАВОВ Al–Hf–Sc

© 2017 г. Э.А. Попова, П.В. Котенков, А.Б. Шубин, Э.А. Пастухов

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 04.04.17 г., доработана 31.05.17 г., подписана в печать 05.06.17 г.

С использованием методов оптической и электронной сканирующей микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа изучены особенности микроструктуры новых лигатурных сплавов системы Al–Hf–Sc с метастабильными алюминиды, имеющими кубическую решетку, идентичную решетке матрицы алюминиевых сплавов. Выплавку бинарных и тройных сплавов проводили в печи угольного сопротивления в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Сплавы Al–0,96at.%Hf (5,98 мас.% Hf) и Al–0,59at.%Hf (3,77 мас.% Hf) готовили при перегреве над температурой ликвидуса около 200 и 400 град соответственно. Расплавы заливали в бронзовую изложницу, скорость кристаллизации в которой составляла $\sim 10^3$ град/с. Только в сплаве, перегретом над температурой ликвидуса на 400 град, наряду со стабильными алюминиды с тетрагональной решеткой образовались метастабильные алюминиды Al_3Hf с кубической решеткой. Перегрев тройных расплавов, в которых сформировались метастабильные алюминиды $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$, составил 240, 270 и 370 град. В зависимости от соотношения Hf и Sc в сплаве доля гафния в алюминиды $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$ изменяется от 0,46 до 0,71. Лигатурные сплавы (ат.%) Al–0,26Hf–0,29Sc и Al–0,11Hf–0,25Sc (мас.%: Al–1,70Hf–0,47Sc и Al–0,75Hf–0,42Sc) характеризуются тонкой структурой зерна и метастабильными алюминиды состава $Al_n(Hf_{0,58}Sc_{0,42})$ и $Al_n(Hf_{0,46}Sc_{0,54})$ соответственно. Размеры алюминиды не превышают 12 и 7 мкм. Несоответствие их решеток с решеткой матрицы алюминиевых сплавов меньше, чем таковое для Al_3Sc . Это позволяет предположить проявление опытными лигатурами Al–Hf–Sc высокого модифицирующего эффекта при их дальнейшем использовании. Кроме того, замещение гафнием дорогостоящего скандия в лигатурных сплавах может значительно сократить расход последнего.

Ключевые слова: сплавы системы Al–Hf–Sc, метастабильные алюминиды, кубическая решетка, пересыщенные твердые растворы.

Попова Э.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: po.elvira@gmail.com.

Котенков П.В. – канд. хим. наук, науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: p.kotenkoff@yandex.ru.

Шубин А.Б. – докт. хим. наук, зав. лабораторией физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН. E-mail: fortran@list.ru.

Пастухов Э.А. – чл.-кор. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: eduard.pastuhov.34@mail.ru.

Для цитирования: Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б., Пастухов Э.А. Особенности структуры лигатурных сплавов Al–Hf–Sc // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 69–74.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-69-74.

Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A.

Structure peculiarities of Al–Hf–Sc master alloys

The microstructure peculiarities of the new Al–Hf–Sc master alloys were studied using the methods of optical and scanning electronic (SEM) microscopy in combination with EDX analysis. The alloys studied included the meta-stable intermetallic compounds (aluminides) having cubic lattices identical to those in the matrix of aluminum alloys. Binary and ternary alloys were melted in graphite crucibles at a carbon-resistance furnace under an argon atmosphere. Al–0,96at.%Hf (5,98 wt.% Hf) and Al–0,59at.%Hf (3,77 wt.% Hf) alloys were prepared by superheating above the melting point up to about 200 and 400 degrees respectively. Melts were poured into a bronze casting form where crystallization rate was $\sim 10^3$ degrees/sec. Besides stable aluminides with tetragonal lattices, Al_3Hf meta-stable aluminides with cubic lattices were formed only in the melt superheated by 400 degrees above the melting point. The degree of superheat for ternary alloys where $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$ meta-stable aluminides were formed was 240, 270 and 370 degrees. The hafnium fraction in the $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$ aluminides changed from 0,46 to 0,71 depending on the Hf : Sc ratio in the alloy. The master alloys produced (at.%): Al–0,26Hf–0,29Sc and Al–0,11Hf–0,25Sc (wt.%: Al–1,70Hf–0,47Sc and Al–0,75Hf–0,42Sc) demonstrate fine grain structures with meta-stable aluminides of $Al_n(Hf_{0,58}Sc_{0,42})$ and $Al_n(Hf_{0,46}Sc_{0,54})$ compositions respectively. Aluminide sizes are less than 12 and 7 μm . Their crystal lattice mismatch with the aluminum alloy matrix lattice is less than for Al_3Sc . This fact allows us to expect high modifying effects of the experimental Al–Hf–Sc master alloys in their further application. In addition, replacement of expensive scandium with hafnium in the master alloys can reduce scandium consumption considerably.

Keywords: Al–Hf–Sc system alloys, meta-stable aluminides, cubic lattice, supersaturated solid solutions.

Popova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallic melts, Institute of Metallurgy (IMET), Urals Branch (UB) of RAS (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: po.elvira@gmail.com.

Kotenkov P.V. – Cand. Sci. (Chem.), researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallic melts, IMET UB RAS. E-mail: p.kotenkoff@yandex.ru.

Shubin A.B. – Dr. Sci. (Chem.), head of Laboratory of the physical chemistry of metallic melts, IMET UB RAS. E-mail: fortran@list.ru.

Pastukhov E.A. – Corresponding Member of RAS, Dr. Sci. (Chem.), chief researcher, Laboratory of the physical chemistry of metallic melts, IMET UB RAS. E-mail: eduard.pastuhov.34@mail.ru.

Citation: Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Osobennosti struktury ligaturnykh splavov Al–Hf–Sc. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 69–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-69-74.

Введение

Эффективным способом управления зеренной структурой алюминиевых сплавов является введение в них малых добавок переходных металлов (ПМ) с бинарными лигатурами [1–6]. Потенциальными зародышами кристаллизующейся фазы α -Al служат первичные триалюминиды ПМ, и чем ближе кристаллографическое и размерное соответствие решеток зародышеобразующих фаз и α -Al, тем выше эффект модифицирования и вероятность получения недендритной структуры зерна. При кристаллизации алюминиевых сплавов в традиционных условиях литья из всех триалюминидов, образуемых d -переходными элементами, стабильную кубическую решетку структурного типа L12, идентичную решетке алюминиевой матрицы, имеет только Al₃Sc [4]. Скандий придает алюминиевым сплавам комплекс положительных свойств — таких, как прочность, ковкость, повышает свариваемость сплавов, чувствительных к горячему трещинообразованию, и др. [4–10]. Однако высокая стоимость скандия определяет поиск других ПМ, которые могут частично или полностью заменить его.

Из сравнения особенностей формирования алюминидов ПМ 4-й и 5-й групп Периодической системы Д.И. Менделеева предпочтительнее использовать в качестве добавок Ti, Zr и Hf. В обычных условиях кристаллизации элементы этих групп образуют стабильные триалюминиды с тетрагональными решетками структурного типа D0₂₂ или D0₂₃. Устойчивость решеток связана с числом d -электронов в ПМ [11], т.е. вероятность перехода стабильных тетрагональных решеток в метастабильную кубическую будет больше для Ti, Zr, Hf, чем для V, Nb, Ta. В процессе распада пересыщенных твердых растворов α -Al малое различие свободных энергий образования равнове-

сных и метастабильных алюминидов Ti, Zr, Hf [12] определяет также большую способность этих ПМ к образованию тонкой дисперсии вторичных алюминидов с кубической решеткой.

Возможность замещения скандия в алюминиде различными ПМ с сохранением его кубической решетки изучалась в работе [13], где навеску (3 г), соответствующую по составу триалюминидам, готовили из высокочистых элементов. Плавки проводили в электродуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере чистого гелия с кристаллизацией на водоохлаждаемую медную плиту. Осуществляли переплав не менее 4 раз и гомогенизацию в вакууме в течение 2 ч при температуре 1200 °С.

При замещении скандия элементами 4-й группы кубическую решетку L1₂ имели только алюминиды состава Al₃(Sc_{0,75}M_{0,25}), где M — Ti, Zr и Hf. При равных долях скандия и второго элемента у алюминидов было уже два типа решеток — L1₂ и D0₂₂ (D0₂₃). При замещении скандия элементами 5-й группы двумя типами решеток обладали уже алюминиды, в которых доля второго элемента составляла 0,1.

Возможность образования алюминидов с кубической решеткой при быстрой кристаллизации расплавов Al–ПМ за счет полного или частичного подавления термодинамически стабильных фаз вследствие возникающих внутренних напряжений показана многими исследованиями [14–19]. Модифицирующая способность таких лигатурных сплавов увеличивается в разы. Нами это подтверждено на лигатурах Al–Ti–Zr, Al–Zr–Sc и Al–Ti–Sc [20, 21], в которых проявляется синергетический эффект двух ПМ.

Данное исследование направлено на получение метастабильных алюминидов в сплавах системы

Al—Hf—Sc и изучение особенностей их микро-структуры. Замещение гафнием дорогостоящего скандия может не только значительно сократить расход последнего, но и повысить модифицирующую и легирующую способность лигатурных сплавов за счет уменьшения несоответствия решеток зародышеобразующей фазы и алюминиевой матрицы.

Методика исследований

Для выплавки тройных сплавов Al—Hf—Sc использовали бинарные сплавы Al—Hf и Al—Sc, предварительно синтезированные из алюминия марки ЧДА и электролитического гафния или скандия марки СкМ-1.

Выплавку бинарных и тройных сплавов проводили в печи угольного сопротивления в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Сплавы получали растворением соответствующих навесок в течение 30 мин в жидком алюминии. Сплавы Al—0,96%¹Hf (Al—5,98мас.%Hf) и Al—0,59%¹Hf (Al—3,77мас.%Hf) готовили при температурах 920 и 1100 °С (перегрев над температурами ликвидуса — соответственно ~200 и 400 град [22]), а сплав Al—1,2%Sc (Al—2,0мас.%Sc) — при $t = 850$ °С (перегрев ~50 град [23]). Температуры линии ликвидуса тройных сплавов системы Al—Hf—Sc рассчитывали аддитивным способом по результатам химического анализа изучаемого сплава и на основе диаграмм состояния бинарных систем Al—Hf [22] и Al—Sc [23]. Температуру приготовления расплавов определяли вольфрамоморениевой термопарой. Степень перегрева расплава оценивали по разности рассчитанной температуры ликвидуса и температуры приготовления сплава.

Расплавы заливали в бронзовую изложницу (100×80×10 мм), скорость кристаллизации в которой составляла ~10³ град/с, масса слитков ~200 г. Металлографический анализ образцов выполняли с помощью инвертированного микроскопа GX-57 (Olympus, Япония) при увеличениях от 50 до 1500 и сканирующего электронного микроскопа «Carl Zeiss EVO 40» (Германия). Приставка «INCA X-Act» для рентгеноспектрального микроанализа (МРСА) фирмы «Oxford Instruments» (Великобритания) служила для определения химического состава матрицы, дендритных ячеек α -фазы и алюминидов ПМ. Все приведенные в работе электронные

изображения получены с использованием датчика обратно-рассеянных электронов (BSE-детектора) (Германия) с контрастом по атомному номеру.

Результаты и их обсуждение

При выплавке бинарного сплава Al—0,96%¹Hf перегрев над температурой ликвидуса оказался недостаточным для формирования метастабильных алюминидов гафния. Сплав, как видно на рис. 1, а, содержит только стабильные триалюминиды с характерной для тетрагональной решетки игольчатой формой роста, размер игл и пластин не превышает 100 мкм. Сплав Al—0,59%¹Hf, полученный при значительном перегреве (~400 град), содержит как метастабильные алюминиды с кубической решеткой, так и стабильные алюминиды с тетрагональной решеткой (иглы) (рис. 1, б и в). Распределение алюминидов по шлифу неравномерное, встречаются крупные скопления. Мелкие алюминиды имеют полиэдрическую форму роста и находятся в центре дендритных ячеек — зон повышенной растворимости гафния в α -Al. У более крупных алюминидов — дендритные формы роста, размер их ветвей достигает 20 мкм.

Из опытного Al—0,59%¹Hf и синтезированного Al—1,2%Sc сплавов при температуре 1100 °С выплавлены тройные сплавы, различающиеся содержанием гафния, но близкие по скандию: Al—0,52Hf—0,26Sc (мас. %: Al—3,35Hf—0,42Sc), Al—0,26Hf—0,29Sc (мас. %: Al—1,70Hf—0,47Sc) и Al—0,11Hf—0,25Sc (мас. %: Al—0,75Hf—0,42Sc). При их кристаллизации образуются алюминиды с кубической решеткой структурного типа L1₂, в которых доля гафния уменьшается с 0,71 до 0,46 пропорционально снижению его содержания в сплавах. Соотношение Sc и Hf в алюминидах ниже такового в сплавах, различие возрастает почти в 2 раза с увеличением перегрева расплава над температурой ликвидуса до 370 град. Это объясняется склонностью гафния к микросегрегации при неравновесных условиях кристаллизации сплавов. Содержание гафния в центре дендритных ячеек α -Al, кристаллизующихся в первую очередь, уменьшается по мере их роста к границам ячеек. Степень возможного пересыщения α -Al гафнием можно оценить по коэффициенту равновесного распределения $k_0 = C_S/C_L$, который определяет различие составов твердого (C_S) и жидкого (C_L) α -Al при температуре перитектического превращения. Для гафния $k_0 = 2,4$. Чем выше перегрев

¹ Здесь и далее ат.%, если не указано дополнительно.

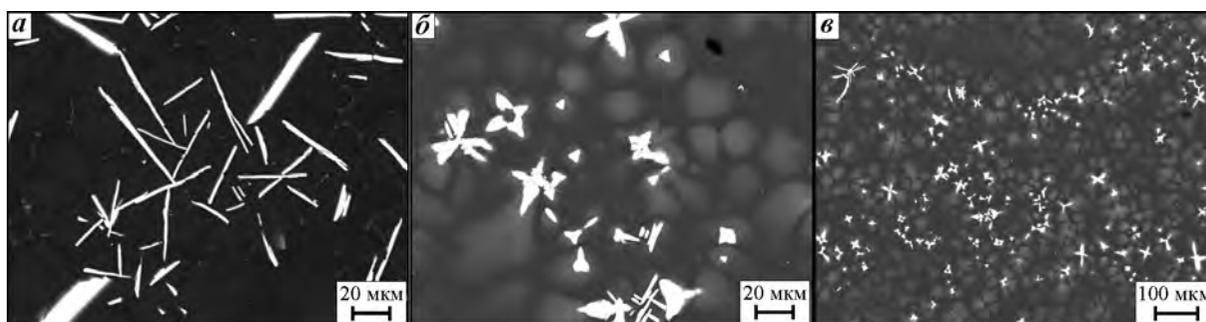


Рис. 1. Микроструктура и формы роста алюминидов в сплавах Al–0,95% Hf (а) и Al–0,59% Hf (б, в)

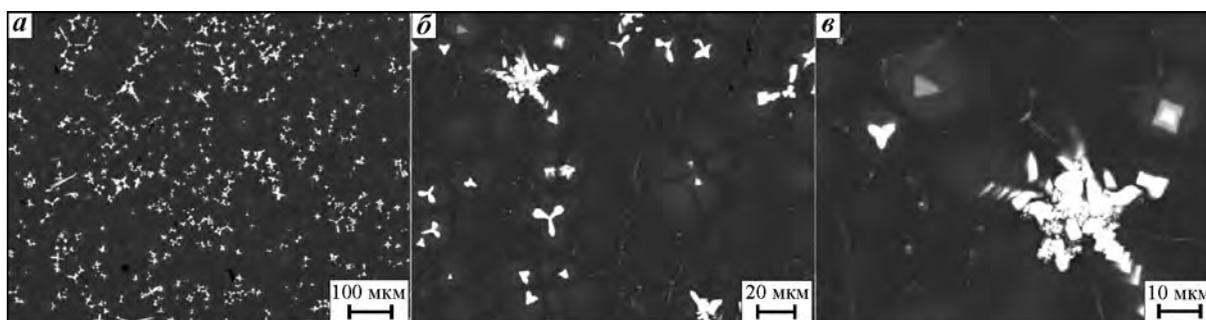


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–0,52% Hf–0,26% Sc – распределение (а) и формы роста алюминидов (б, в)

Основные характеристики опытных сплавов Al–Hf и Al–Hf–Sc

Состав сплавов, ат. %	Δt , град	Sc/Hf		Состав алюминидов	Доля Hf, %, в центре ячеек α -Al
		в сплаве	в алюминиде		
Al–0,59Hf	~400	–	–	Al ₃ Hf	0,96
Al–0,52Hf–0,26Sc $\Sigma ПМ = 0,78$	~240	0,5	0,4	Al _n (Hf _{0,71} Sc _{0,29})	0,48
Al–0,26Hf–0,29Sc $\Sigma ПМ = 0,55$	~260	1,1	0,7	Al _n (Hf _{0,58} Sc _{0,42})	0,40 (0,17 Sc)
Al–0,11 Hf–0,25Sc $\Sigma ПМ = 0,36$	~370	2,3	1,2	Al _n (Hf _{0,46} Sc _{0,54})	0,36 (0,22 Sc)

расплава, тем больше пересыщение α -Al растворенным в нем элементом, тем больше сдвиг фазовой диаграммы в сторону больших его концентраций [24]. По данным МРСА, содержание гафния в центре дендритных ячеек α -Al изученных сплавов превышает их объемные содержания: в 1,6 раза — в бинарном сплаве Al–0,59% Hf; в 1,5 раза — в сплаве Al–0,26% Hf–0,29% Sc; в 3,3 раза — в сплаве Al–0,11% Hf–0,25% Sc. В междендритных пространствах содержится 100 % Al.

Составы полученных лигатурных сплавов Al–Hf–Sc и образующихся алюминидов, величины перегрева расплавов (Δt) и максимальной растворимости Hf и Sc в центре дендритных ячеек α -Al приведены в таблице. Следует отметить, что при кристаллизации перегретых расплавов об-

разуются твердые растворы алюминидов состава Al_n(Hf_{1-x}Sc_x), где n изменяется от 4 до 26. Чем выше перегрев, тем больше значение n . При этом атомное отношение скандия к гафнию в алюминиде соответствующего сплава сохраняется неизменным.

Микроструктуры полученных сплавов, характер распределения и формы роста алюминидов, дендритная и ячеистая структуры зерна представлены на рис. 2–4.

В сплаве Al–0,52% Hf–0,26% Sc (рис. 2) с высоким содержанием гафния и перегреве 240 град сохранились отдельные пластины и иглы (размером до 100 мкм) алюминидов с тетрагональной решеткой. Алюминиды с кубической решеткой Al_n(Hf_{0,71}Sc_{0,29}), в которых скандий замещает 29 % гафния, имеют дендритные формы роста и длину

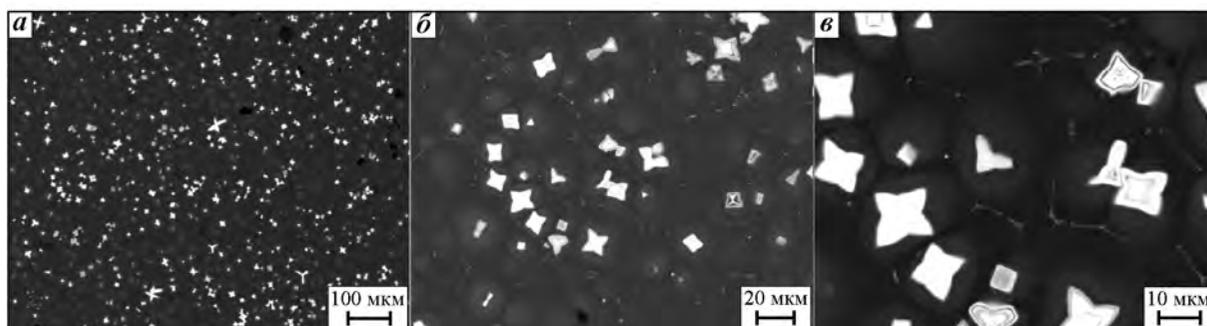


Рис. 3. Микроструктура сплава Al–0,26% Hf–0,29% Sc – распределение (а) и формы роста алюминидов (б, в)

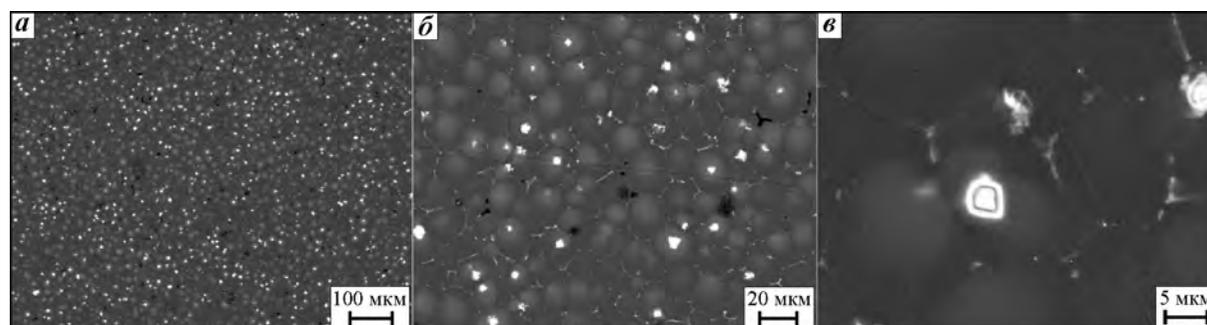


Рис. 4. Микроструктура сплава Al–0,11% Hf–0,25% Sc – распределение (а) и формы роста алюминидов (б, в)

ветвей до 15 мкм. Встречаются крупные скопления алюминидов. Зерно сплава разноразмерное с дендритным строением α -фазы. По границам зерна выделяются отдельные тонкие прожилки эвтектики, содержащие 0,38 % Sc. Растворимость гафния в центре дендритов α -Al достигает 0,48 %, в междендритных пространствах — 100 % Al.

В сплаве Al–0,26% Hf–0,29% Sc, содержащем в 2 раза меньше гафния, при перегреве 260 град сформировались только алюминиды с кубической решеткой состава $Al_n(Hf_{0,58}Sc_{0,42})$, равномерно распределенные по шлифу (рис. 3). Алюминиды имеют кубоидальное строение, образуют в сечении квадраты, звезды и треугольники, формы их роста аналогичны алюминидам скандия в бинарных сплавах Al–Sc [5]. Размеры алюминидов не превышают 12 мкм, почти каждый находится в центре зерна. Размер зерен — от 15 до 20 мкм. Максимальная растворимость Hf и Sc в ячейке α -Al, по данным МРСА, составляет 0,40 и 0,17 % соответственно.

Сплав Al–0,11% Hf–0,25% Sc с высоким отношением Sc/Hf, полученный при значительном перегреве расплава, отличается как размерами зерна, так и составом, размерами и формой роста алюминидов. Алюминиды имеют полиэдрическую форму, расположены в центре зерен, их размеры не превышают 5 мкм. Размеры зерна составляют 10–15 мкм.

Согласно данным [11], параметр кубической решетки Al_3Sc , равный 0,4104 нм, уменьшается с увеличением доли гафния, замещающего скандий в алюминиде, и составляет 0,4086 нм для состава $Al_3(Hf_{0,5}Sc_{0,5})$. При этом несоответствие кубических решеток матрицы α -Al ($a = 0,40495$ нм) и алюминидов снижается с 1,34 до 0,9 %. Алюминиды в полученных нами лигатурных сплавах Al–0,26% Hf–0,29% Sc и Al–0,11% Hf–0,25% Sc имеют примерно такой же состав и, значит, характеризуются не только кристаллографическим, но меньшим, чем алюминиды скандия, размерным несоответствием с решеткой алюминиевой матрицы. Учитывая малые размеры алюминидов и их равномерное распределение в указанных сплавах, можно полагать, что лигатуры при использовании проявят высокий модифицирующий эффект.

Выводы

1. Получены лигатурные сплавы Al–Hf–Sc, в которых формируются алюминиды $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$ с кубической решеткой $L1_2$, идентичной решетке матрицы алюминиевых сплавов. В зависимости от соотношения Hf и Sc в сплаве доля гафния в алюминиде $Al_n(Hf_{1-x}Sc_x)$ изменяется от 0,46 до 0,71.

2. Содержание гафния в центре дендритных ячеек α -Al изученных сплавов зависит от перегре-

ва расплавов и превышает его объемное содержание: в 1,6 раза — в бинарном сплаве Al—0,59% Hf; в 1,5 раза — в сплаве Al—0,26% Hf—0,29% Sc; в 3,3 раза — в сплаве Al—0,11% Hf—0,25% Sc.

3. Сплавы Al—0,26% Hf—0,29% Sc и Al—0,11% Hf—0,25% Sc характеризуются тонкой структурой зерна размером 18 и 13 мкм и мелкими (менее 12 и 7 мкм) алюминидами состава $Al_n(Hf_{0,58}Sc_{0,42})$ и $Al_n(Hf_{0,46}Sc_{0,54})$ соответственно.

4. Несоответствие решеток алюминидов $Al_n(Hf_{0,58}Sc_{0,42})$ и $Al_n(Hf_{0,46}Sc_{0,54})$ с решеткой матрицы алюминиевых сплавов меньше, чем для алюминидов скандия. Это должно привести при использовании опытной лигатуры Al—Hf—Sc к более высокому модифицирующему эффекту, а также к экономии дорогостоящего скандия.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема 0396-2015-00-78) на оборудовании ЦКП-Урал-М.

Литература/References

- Hyde K.B., Norman A.F., Prangnell P.B. The effect of Ti on grain refinement in Al—Sc alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vols. 396—402. P. 39—44.
- Min Song, Yuehui He, Shanfeng Fang. Effect of Zr content on the yield strength of an Al—Sc alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2011. Vol. 20. No. 3. P. 377—381.
- Dalen M.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al—Sc alloys. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. No. 15. P. 4225—4235.
- Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. No. 1. P. 19—44.
- Zakharov V.V. O sovmetstnom legirovanii alyuminievyykh splavov skandiem i tsirkoniem [Combined alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2014. No. 6 (708). P. 3—8; *Metal Sci. Heat Treatment.* 2014. Vol. 56. No. 5. P. 281—286.
- Zakharov V.V. O legirovanii alyuminievyykh splavov perehodnymi metallami [About alloying of aluminum alloys with transition metals]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2017. No. 2 (740). P. 3—8.
- Norman A.F., Prangnell P.B., McEwen R.S. The solidification behavior of dilute aluminium—scandium alloys. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. No. 16. P. 5715—5732.
- Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al_3Sc precipitates in Al(Sc) alloys. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1909—1919.
- Fuller C.B., Murray J.L., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part I. Chemical compositions of $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ precipitates. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. No. 20. P. 5401—5413.
- Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al—0,1Sc, Al—0,1Zr and Al—0,1Sc—0,1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 5184—5195.
- Carlsson A.E., Meschter P.J. Relative stability of $L1_2$, $D0_{22}$, and $D0_{23}$ structures in $MA13$ compounds. *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4. No. 5. P. 1060—1063.
- Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al—TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 3225—3252.
- Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al_3Sc with ternary transition-metal additions. *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. Vol. 329—331. P. 686—695.
- Brodova I.G., Zamyatin V.M., Popel P.S., Esin V.O., Baum B.A., Moiseev A.I., Korshunov I.P., Polents I.V. Usloviya formirovaniya metastabil'nykh faz pri kristallizatsii splavov Al—Zr [The conditions for the formation of metastable phases during the crystallization of Al—Zr alloys]. *Rasplavy.* 1988. Vol. 2. Iss. 6. P. 23—27.
- Brodova I.G., Polents I.V., Esin V.O., Lobov B.M. Zakonomernosti formirovaniya litoi struktury pereokhlazhdennykh Al—Ti splavov [The formation patterns of the cast structure of supercooled Al—Ti alloys]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 1992. No. 1. P. 84—89.
- Norman A.F., Tsakiroopoulos P. Rapid solidification of Al—Hf alloys — solidification, microstructures and decomposition of solid-solutions. *Int. J. Rapid Solid.* 1991. Vol. 6. No. 3—4. P. 185—213.
- Malek P., Janecek M., Smola B., Bartuska P., Plestil J. Structure and properties of rapidly solidified Al—Zr—Ti alloys. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 2625—2633.
- Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A., Bodrova L.E., Fedorova O.M. Al—Ti—Zr master alloys: structure formation. *Rus. metallurgy (Metally).* Vol. 2012. No. 5. P. 357—361.
- Popova E.A., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A., Shubin A.B. Master alloys Al—Sc—Zr, Al—Sc—Ti, and Al—Ti—Zr: their manufacture, composition, and structure. *Rus. Metallurgy (Metally).* Vol. 2013. No. 8. P. 590—594.
- Popova E.A., Kotenkov P.V., Pastukhov E.A. Synergetic effect in modifying with master alloys having an aluminide cubic structure. *Rus. Metallurgy (Metally).* Vol. 2016. No. 2. P. 189—193.
- Kotenkov P.V., Popova E.A., Pastukhov E.A. Otsenka modifikatsionnykh sposobnosti opytnykh ligatur Al—Sc—Zr, Al—Sc—Ti, Al—Ti—Zr [Modifying ability estimation of master alloys Al—Sc—Zr, Al—Sc—Ti, Al—Ti—Zr]. *Rasplavy.* 2014. No. 4. P. 21—27.
- Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al—Hf (aluminum-hafnium) system. *J. Phase Equil.* 1998. Vol. 19. No 4. P. 376—379.
- Murray J.L. The Al—Sc (aluminum-scandium) system. *J. Phase Equil.* 1998. Vol. 19. No 4. P. 380—384.
- Kerr H.W., Cisse J., Boiling G.F. On equilibrium and nonequilibrium peritectic transformation. *Acta Metall.* 1974. Vol. 22. P. 77—686.

СРАВНЕНИЕ СКЛОННОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ОТЛИВОК ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe И ПРОМЫШЛЕННОГО СПЛАВА АК12М2

© 2017 г. О.В. Волкова, А.В. Дуб, А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, М.Е. Самошина

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 07.02.17 г., доработана 26.04.17 г., подписана в печать 28.04.17 г.

Исследовано электрохимическое и коррозионное поведение 4 сплавов (мас. %): Al–6Ca (далее Al6Ca), Al–6Ca–1Fe (далее Al6Ca1Fe), Al–1Fe (далее Al1Fe), АК12М2. Повышенное содержание железа (до 1 %) в сплавах необходимо для высокой производительности процессов литья под давлением. Электрохимические исследования проводили в 3 %-ном водном растворе NaCl при температуре $26 \pm 0,5$ °C с помощью цифрового потенциостата IPC-Pro 3A (IPC-2000). Анодную поляризацию осуществляли в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Начальный потенциал поляризации составлял –800 мВ (по отношению к стандартному водородному электроду). При «критической» плотности тока $i_{кр} = 10$ мА/см² изменяли направление развертки потенциала на обратное, проводя поляризацию с той же скоростью. О склонности сплавов к питтингообразованию судили по отношению количеств электричества, прошедших через электрод до питтингообразования и до их репассивации ($Q_{\text{прямой}}/Q_{\text{обратный}}$), и значениям базисов питтингостойкости: разности потенциала питтингообразования и стационарного потенциала; разности потенциала репассивации и стационарного потенциала. Коррозионные испытания литейных алюминиевых сплавов проводили, выдерживая образцы в камере соляного тумана и в 3 %-ном водном растворе NaCl в течение 700 ч. После этих выдержек изучали морфологию поверхности образцов с помощью оптического микроскопа «Olympus GX51». Установлено, что экспериментальные сплавы Al6Ca1Fe и Al6Ca, в отличие от Al1Fe и промышленного сплава АК12М2, не подвержены питтинговой коррозии в 3 %-ном водном растворе NaCl. Высказано предположение, что повышенная коррозионная стойкость сплава Al6Ca1Fe обусловлена тем, что железо входит в интерметаллид Al₁₀CaFe₂, который не является эффективным катодом вследствие значительных отрицательных потенциалов у Al и Ca. Благодаря высоким литейным и механическим свойствам сплава Al6Ca1Fe, которые не уступают свойствам эвтектического силумина и превосходят его по коррозионной стойкости, экспериментальный сплав Al6Ca1Fe является перспективным для использования в промышленном масштабе.

Ключевые слова: литейные алюминиевые экспериментальные сплавы, интерметаллиды, склонность к питтинговой коррозии, анодная поляризация.

Волкова О.В. – науч. сотр. кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: expertcorr@gmail.com.

Дуб А.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: AIVDub@rosatom.ru.

Ракоч А.Г. – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. E-mail: rakoch@mail.ru.

Гладкова А.А. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Самошина М.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС». E-mail: samoshina@list.ru.

Для цитирования: Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е. Сравнение склонности к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe и промышленного сплава АК12М2 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 5. С. 75–81.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-75-81.

Volkova O.V., Dub A.V., Rakoch A.G., Gladkova A.A., Samoshina M.E.

Comparison of pitting corrosion tendency for castings made of Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe experimental alloys and AK12M2 industrial alloy

The study covers the electrochemical and corrosion behavior of 4 alloys (wt.%): Al–6Ca (Al6Ca), Al–6Ca–1Fe (Al6Ca1Fe), Al–1Fe (Al1Fe), АК12М2. High Fe content (up to 1 %) in the alloys is required for high productivity of die-casting processes. Electrochemical tests were conducted in the 3 % NaCl aqueous solution at $26 \pm 0,5$ °C using the IPC-Pro 3A (IPC-2000) digital potentiostat. Potentiodynamic anodic polarization was performed at a scan rate of 1 mV/s. The initial polarization potential was –800 mV (SHE). The potential scanning direction was reversed at a «critical» current density $i_{cr} = 10$ mA/cm² with the same scan rate of polarization. The tendency of the alloy for pitting formation was determined by the $Q_{\text{dir}}/Q_{\text{rev}}$ ratio (the amounts of electricity passed through the electrode before pits occur and before repassivation) and the bases of pitting resistance: difference between the pitting potential (E_{pit})

and the equilibrium potential (E_{eq}); difference between the repassivation potential (E_{rep}) and the equilibrium potential (E_{eq}). Corrosion tests of cast aluminum alloys were carried out by holding the samples in a salt spray chamber and in the 3 % NaCl aqueous solution for 700 h. The Olympus GX51 optical microscope was used to assess the morphology of sample surfaces after their holding. It is found that the Al6Ca1Fe and Al6Ca experimental alloys placed in the 3 % NaCl aqueous solution are not susceptible to pitting corrosion as opposed to the AK12M2 industrial alloy and Al1Fe. It is assumed that the higher corrosion resistance of Al6Ca1Fe is due to the entry of Fe into the $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ intermetallide. The intermetallide is not an effective cathode with respect to Fe due to significant negative potentials of Al and Ca. Al6Ca1Fe is a promising alloy for industrial use due to its high casting and mechanical properties that are not inferior to the eutectic silumin alloy and even surpass it in terms of corrosion resistance.

Keywords: experimental aluminum casting alloy, intermetallides, tendency for pitting corrosion, anodic polarization.

Volkova O.V. – scientific stuff of the Department «Metallurgy of steel, new production technologies and protection of metals» of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: expertcorr@gmail.com.

Dub A.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the same department. E-mail: AIVDub@rosatom.ru.

Rakoch A.G. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the same department. E-mail: rakoch@mail.ru

Gladkova A.A. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the same department. E-mail: sascha-gladkova@yandex.ru.

Samoshina M.E. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Department «Pressure metal and alloy treatment» of the NUST «MISIS». E-mail: samoshina@list.ru.

Citation: Volkova O.V., Dub A.V., Rakoch A.G., Gladkova A.A., Samoshina M.E. Svravnenie sklonnosti k pittingovoi korrozii otlivok iz eksperimental'nykh splavov Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe i promyshlennogo splava AK12M2. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 5. P. 75–81. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-5-75-81.

Введение

Основной группой литейных алюминиевых сплавов являются силумины, которые используются для получения фасонных отливок различными методами литья, в том числе литьем под давлением [1–3]. Этим способом изготавливается большая часть отливок для деталей легковых автомобилей, а также для получения различных корпусных деталей сложной формы, например секций отопительных радиаторов. Специфика сплавов, предназначенных для литья под давлением, заключается в том, что с целью повышения производительности процесса они, как правило, содержат большее количество железа по сравнению со сплавами, получаемыми литьем в кокиль и землю. В частности, в сплавах типа АК12М2 (и зарубежных аналогах: АА380, 383, 384 и др.) среднее содержание железа составляет ~1 % [1–4]. Благодаря добавке железа отливки легче извлекаются из пресс-формы. Вместе с тем медь и железо могут приводить к образованию эффективных катодов в силуминах и, как следствие, к активации коррозионных, в том числе локальных, процессов, которые, в большинстве случаев, начинаются с питтинговой коррозии [5–15], особенно в средах, содержащих хлор-ионы. В отличие от железа и сталей, у которых пассивная пленка является катодом [16–18], на алюминиевых сплавах формируются диэлектрические пассивные пленки [19], а следовательно, механизмы питтинговой коррозии

в значительной степени отличаются у этих металлических материалов.

В [20] на примере экспериментальных сплавов Al–6Ca и Al–6Ca–1Fe (мас.%) обоснована принципиальная возможность применения сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики для получения отливок методом литья под давлением. Оценка литейных и механических свойств сплавов Al–6Ca, Al–6Ca–1Fe показала, что они находятся на высоком уровне, не уступая свойствам эвтектических силуминов. Структура экспериментальных сплавов Al–6Ca, Al–6Ca–1Fe имеет более тонкое дисперсное строение по сравнению с силумином АК12М2. Именно этот силумин представляется наиболее подходящим объектом для сравнения, поскольку его получают литьем под давлением, вводя в его состав до 1 % Fe [4]. Фазовый состав сплавов Al–6Ca, Al–6Ca–1Fe образуется, согласно экспериментальным данным [20], с первоначальным выпадением первичных кристаллов алюминия, которые практически не содержат кальция и железа, а затем вследствие протекания эвтектической реакции: $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_4\text{Ca} + \text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. В сплаве Al–6Ca–1Fe происходит полное связывание железа в тройную фазу $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$. Эта фаза не может являться эффективным катодом ввиду очень отрицательного потенциала у Ca (стандартный электродный потенциал составляет –2,87 В). Следовательно, указанный сплав должен иметь

более отрицательный стационарный потенциал и более высокую стойкость к питтинговой коррозии, чем таковые у силумина АК12М2, содержащего эффективные катоды: интерметаллиды Al_5FeSi и Al_2Cu , а также медь, находящуюся в твердом растворе на основе алюминия [20].

Экспериментальное доказательство низкой склонности к питтинговой коррозии алюминиевых сплавов $Al-6Ca$ и $Al-6Ca-1Fe$ в средах, содержащих хлор-ионы, и их более высокой коррозионной стойкости по сравнению с промышленным силумином АК12М2 является основной целью данной работы.

Методики исследований

Склонность к питтинговой коррозии в средах, содержащих хлорид натрия, исследовали у 4 сплавов (мас.%): $Al-6Ca$ (далее $Al6Ca$), $Al-6Ca-1Fe$ (далее $Al6Ca1Fe$), $Al-1Fe$ (далее $Al1Fe$) и АК12М2. Второй и третий сплавы были приготовлены для того, чтобы сравнить влияние раздельного легирования алюминия кальцием (6 мас.%) и железом (1 мас.%) и совместного легирования этими элементами на склонность алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии. В сплаве $Al1Fe$ содержится интерметаллид Al_3Fe , который является катодом и должен активировать процесс коррозии алюминия, а сплав $Al6Ca$ содержит анод — Al_4Ca , вытравливание которого может привести к образованию алюминиевой поверхности и высокой коррозионной стойкости этого сплава.

Сплавы готовили на основе алюминия марки А85 (ГОСТ 11069-2001) в графитошамотном тигле в электропечи сопротивления фирмы LAC (Чехия). Кальций вводили в чистом виде, а железо — в виде лигатуры $Al-10$ мас.% Fe. Разливку осуществляли в чугунные формы при температуре 730–740 °С, получая слитки размером 15×60×200 мм. Слитки основного сплава $Al6Ca1Fe$ расплавляли непосредственно перед получением отливок на машине литья под давлением. Элементный состав сплавов, по данным спектрального анализа, который был

проведен на оптико-эмиссионном анализаторе металлов «Bruker Elemental» (Германия) с точностью до 0,002 мас.%, приведен в таблице.

Образцы, вырезанные из отливок, запрессовывали в шайбы из непроводящей эпоксидной смолы марки ЭДП. Затем рабочую поверхность образцов полировали до шероховатости $R_a \leq 1$ мкм. Таким образом, площадь рабочей поверхности образца (~1 см²) ограничивали одной его стороной. Перед исследованиями эту поверхность образцов обезжировали этиловым спиртом, промывали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой.

Электрохимические исследования проводили в 3 %-ном водном растворе NaCl при температуре $26 \pm 0,5$ °С с помощью цифрового потенциостата IPC-Pro 3A (г. Санкт-Петербург) со встроенным микропроцессором и выходом на персональный компьютер. Управление потенциостатом осуществляется с помощью прилагаемого пакета программ (IPC-2000).

Все электрохимические исследования выполняли в стандартных двух- и трехэлектродной электрохимических ячейках. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применяли платиновый и хлорсеребряный (ЭСР-10101) электроды соответственно. Значения потенциалов в настоящей работе приведены по отношению к стандартному водородному электроду (с.в.э.). Анодную поляризацию осуществляли в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Начальный потенциал поляризации составлял –800 мВ (с.в.э.). При «критической» плотности тока $i_{кр} = 10$ мА/см² изменяли направление развертки потенциала на обратное, проводя поляризацию с той же скоростью.

О склонности сплава к питтингообразованию судили по отношению $Q_{пр}/Q_{обр}$ и величинам базисов питтингостойкости. Значение $Q_{пр}/Q_{обр} \geq 1$ соответствует общему или селективному растворению сплава, а $Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ — образованию питтингов [21]. Количество электричества (Q), прошедшее через электрод, определяли интегри-

Элементный состав, мас.%, литейных алюминиевых экспериментальных сплавов и сплава АК12М2

Сплав	Al	Ca	Fe	Si	Mg	Cu	Zn	Mn
Al6Ca	Основа	6,1	0,054	0,071	0,005	0,018	0,013	0,002
Al6Ca1Fe	Основа	6,03	1,186	0,069	0,005	0,0046	0,012	0,0063
AK12M2	Основа	0,008	0,5	10,78	0,207	2,26	0,816	0,402
Al1Fe	Основа	0,005	0,98	0,008	0,0012	0,0057	0,0029	0,0046

рованием силы тока по длительностям интервалов — до ($Q_{пр}$) и после ($Q_{обр}$) достижения значения «критической» плотности тока:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt, \quad (1)$$

где t_1 , с — время начала поляризации (для прямого хода) либо время достижения «критической» плотности тока (для обратного хода); t_2 , с — время достижения «критического» тока (для прямого хода) либо время окончания поляризации (для обратного хода).

Питтингостойкость сплавов тем выше [21], чем больше значения базисов питтингостойкости:

$$\Delta E_{по} = E_{по} - E_{ст},$$

$$\Delta E_{рп} = E_{рп} - E_{ст},$$

где $E_{по}$ — потенциал питтингообразования, $E_{рп}$ — потенциал репассивации питтингов, $E_{ст}$ — стационарный потенциал сплава в водном растворе, содержащем 3 % NaCl.

Коррозионные испытания литейных алюминиевых сплавов проводили, выдерживая образцы в камере соляного тумана и в 3 %-ном водном растворе NaCl в течение 700 ч. После этих выдержек изучали морфологию поверхности образцов с помощью оптического микроскопа «Olympus GX51» (Япония).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Из данных электрохимических испытаний следует, что в 3 %-ном водном растворе NaCl:

1) наибольшие значения стационарных потенциалов имеют сплавы АК12М2, Al1Fe (–0,48; –0,55 В), а наименьшие — алюминиевые сплавы, легированные кальцием (–0,69 В (Al6Ca); –0,70 В (Al6Ca1Fe)). Катодные включения приводят к смещению потенциалов в положительную сторону. Дополнительное легирование сплава Al6Ca железом, казалось бы, должно сместить потенциал в положительную сторону. Вместе с тем нахождение Fe в соединении Al₁₀CaFe₂ исключает его индивидуальные электрохимические характеристики;

2) наибольшей общей заторможенностью процесса растворения сплавов (меньшей плотностью тока) при анодной поляризации образцов обладает сплав Al1Fe, наименьшей — сплавы Al6Ca и Al6Ca1Fe, а у сплава АК12М2 промежуточная

скорость растворения (рис. 1, а). Вместе с тем из экспериментальных данных (рис. 1, б) и стационарных потенциалов следует, что наибольшую склонность к питтинговой коррозии имеет сплав АК12М2 — $Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ (0,61), $\Delta E_{по} = 70$ мВ, $\Delta E_{рп} = -90$ мВ. Эти данные свидетельствуют о невозможности питтингов к репассивации. У сплава Al1Fe также высокая склонность к питтинговой коррозии — $Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ (0,22), $\Delta E_{по} = 100$ мВ, $\Delta E_{рп} = 0,00$ мВ. Большая заторможенность процесса растворения этого сплава, оцениваемая по плотности анодного тока с учетом всей поверхности сплава, контактирующего с электролитом, не указывает на степень опасности коррозионного поражения, так как площадь питтингов, как правило [22], является небольшой величиной. Глубина коррозионного поражения у сплавов Al6Ca, Al6Ca1Fe, вероятно, может быть намного меньшей, так как они подвержены общему или селективному растворению эвтектики. Это подтверждает отношение $Q_{пр}/Q_{обр}$, которое больше 1 (1,12; 1,22 соот-

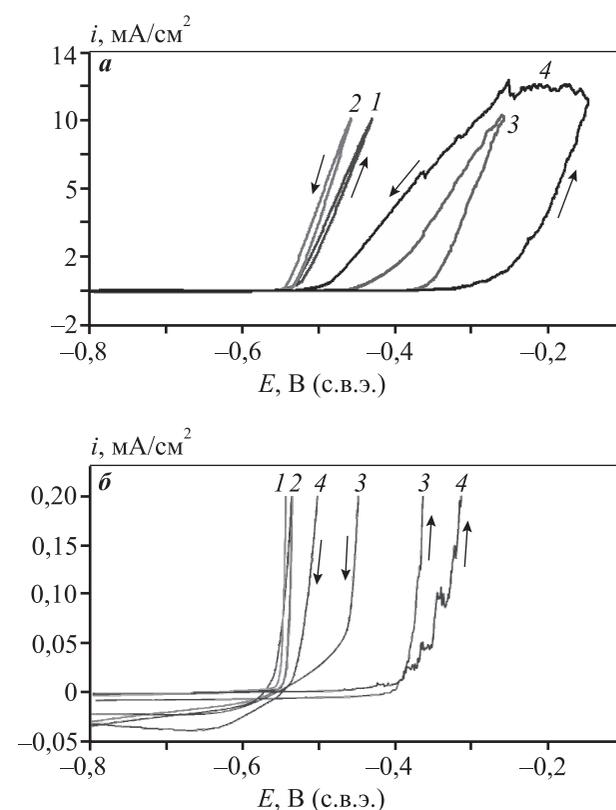


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые (а) и их фрагмент при потенциалах, близких к потенциалам питтингообразования и репассивации (б)

Стрелками показано направление развертки потенциалов
Скорость развертки потенциала 1 мВ/с
1 — Al6Ca, 2 — Al6Ca1Fe, 3 — АК12М2, 4 — Al1Fe

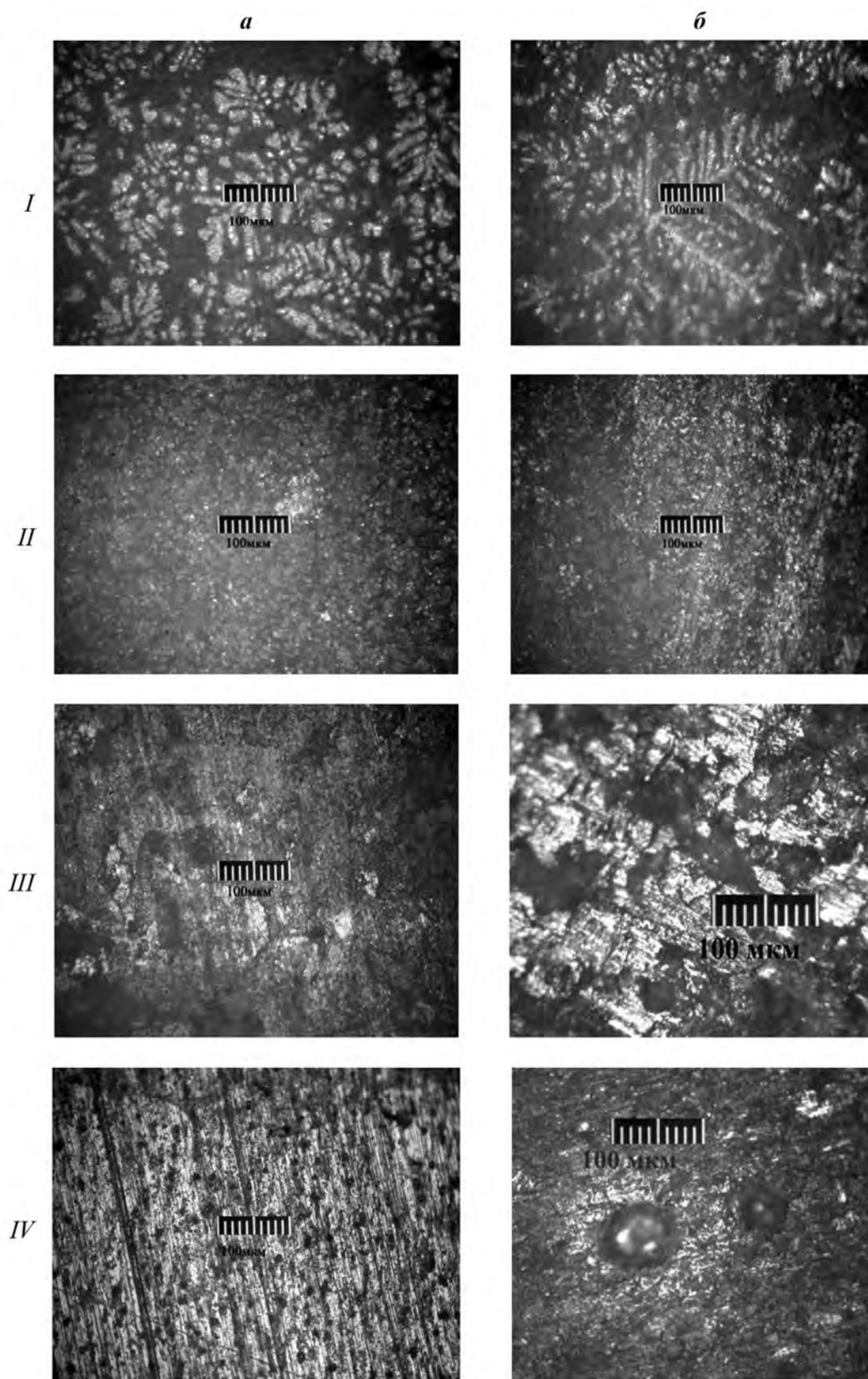


Рис. 2. Морфология поверхности сплавов после их выдержек в камере солевого тумана (*а*) и 3 %-ном водном растворе NaCl (*б*) в течение 700 ч
I – Al6Ca; *II* – Al6Ca1Fe; *III* – AlK12M2; *IV* – Al1Fe

ветственно). Вероятно, в первую очередь вытравливается Al_4Ca , который, несомненно, является анодом по отношению к другим фазам, из которых состоят эти сплавы. Тонкое дисперсное строение эвтектики не позволяет образоваться микро- и макродефектам.

Результаты коррозионных испытаний подтвердили вид коррозионных поражений алюминиевых сплавов, установленных по результатам электрохимических исследований. На рис. 2 показана морфология поверхности сплавов после их выдержек в камере соляного тумана и в 3 %-ном водном растворе NaCl. Наиболее отчетливо проявляются сферические питтинги на сплаве Al1Fe. На сплаве АК12М2 развиваются типичные межкристаллитные кристаллографические питтинги [6], отчетливо наблюдаемые после выдержки в 3 %-ном растворе NaCl. Они наиболее опасны, так как усиливается чувствительность сплавов к межкристаллитной коррозии или к межзеренному коррозионному растрескиванию под напряжением [6, 22].

Сплав Al6Ca1Fe, у которого временное сопротивление прочности превышает 200 МПа и высокая стабильность механических свойств, не склонен к питтинговой коррозии (см. рис. 2, II). Дополнительным преимуществом этого сплава является возможность использования для его выплавки относительно дешевых марок алюминия с повышенным содержанием железа. В сплаве Al6Ca1Fe железо находится в тройном соединении $Al_{10}CaFe_2$ и не оказывает существенного влияния на коррозию алюминиевого сплава.

Выводы

1. Сравнение сплавов Al6Ca1Fe, АК12М2, содержащих повышенное содержание железа (до 1 %) для увеличения производительности процессов литья под давлением, по коррозионной стойкости в водных средах, содержащих хлор-ионы, показало, что экспериментальный сплав Al6Ca1Fe превосходит промышленный литейный сплав АК12М2.

2. Выявлено, что вследствие связывания железа в соединение $Al_{10}CaFe_2$, которое не является эффективным катодом, электрохимическое и коррозионное поведение сплава Al6Ca1Fe близко к таковому у сплава Al6Ca. Они не подвержены питтинговой коррозии в 3 %-ном водном растворе NaCl в отличие от бинарного алюминиевого сплава Al1Fe и промышленного сплава АК12М2.

3. Показано, что на сплаве АК12М2 в водных

средах, содержащих хлор-ионы, интенсивно развиваются межкристаллитные кристаллографические питтинги, которые могут являться родоначальниками межкристаллитной коррозии или приводить к межзеренному коррозионному растрескиванию под напряжением.

Статья подготовлена в рамках Соглашения № 14.578.21.0220 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57816X0220) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы».

Литература

1. Kaufman J.G., Rooy L.E. Aluminum alloy castings: properties, processes and applications. Materials park: ASM International, 2004.
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС, 2005.
3. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. М.: Изд. дом МИСиС, 2009.
4. ГОСТ 1583—93. Сплавы алюминиевые литейные. М.: Изд-во стандартов, 1993.
5. Синяевский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986.
6. Синяевский В.С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением // Защита металлов. 2001. Т. 37. No. 5. С. 521—530.
7. Pereira M., Silva J., Acciari H., Codaro E., Hein L. Morphology characterization and kinetics evaluation of pitting corrosion of commercially pure aluminum by digital image analysis // Mater. Sci. Appl. 2012. Vol. 3. P. 287—293. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.35042>.
8. Frankel G.S. Pitting corrosion of metals // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. No 6. P. 2186—2198. DOI: 10.1149/1.1838615.
9. Szklarska-Smmialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // Corros. Sci. 1999. Vol. 41. No. 9. P. 1743—1767. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
10. McCafferty V. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions // Corros. Sci. 2003. Vol. 45. No. 45. P. 1421—1438. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00231-7.
11. Rao K.S., Rao K.P. Pitting corrosion of heat-treatable aluminium alloys and welds: a review // Trans. Indian Inst. Met. 2004. Vol. 57. No. 6. P. 593—610.
12. Baumgartner M., Käsche H. Aluminium pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics // Corros. Sci. 1990. Vol. 31. P. 231—236. DOI: 10.1016/0010-938X(90)90112-1.

13. *Codaro E.N., Nakazato R.Z., Horovistiz A.L., Ribeiro L.M.F., Ribeiro R.B., Hein L.R.O.* An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation // *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. 334. No. 1-2. P. 298—306. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01892-5.
14. *Angal R.* Коррозия и защита от коррозии / Пер. с англ. А. Калашниковой. Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2013.
15. *Revie R.W., Uhlig H.H.* Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons Inc. Publication: Copyright, 2008.
16. *Punckt C., Bolscher M., Rotermund H.H., Mikhailov A.S., Organ L., Budiansky N.* Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon // *Science.* 2004. Vol. 305. No. 5687. P. 1133—1136. DOI: 10.1126/science.1101358.
17. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976.
18. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986.
19. *Kaesche H.* Die korrosion der metalle. Physikalisch-chemische prinzipien und aktuelle probleme. Springer-Verlag, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-18428-4.
20. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К.* Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2016.
21. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М.: Издательство стандартов, 1993.
22. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969.
7. *Pereira M., Silva J., Acciari H., Codaro E., Hein L.* Morphology characterization and kinetics evaluation of pitting corrosion of commercially pure aluminum by digital image analysis. *Mater. Sci. Appl.* 2012. Vol. 3. P. 287—293. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.35042>.
8. *Frankel G.S.* Pitting corrosion of metals. *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. No 6. P. 2186—2198. DOI: 10.1149/1.1838615.
9. *Szklarska-Smmialowska Z.* Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* 1999. Vol. 41. No. 9. P. 1743—1767. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
10. *McCafferty V.* Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corros. Sci.* 2003. Vol. 45. No. 45. P. 1421—1438. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00231-7.
11. *Rao K.S., Rao K.P.* Pitting corrosion of heat-treatable aluminium alloys and welds: a review. *Trans. Indian Inst. Met.* 2004. Vol. 57. No. 6. P. 593—610.
12. *Baumgartner M., Käsehe H.* Aluminium pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics. *Corros. Sci.* 1990. Vol. 31. P. 231—236. DOI: 10.1016/0010-938X(90)90112-1.
13. *Codaro E.N., Nakazato R.Z., Horovistiz A.L., Ribeiro L.M.F., Ribeiro R.B., Hein L.R.O.* An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation. *Mater. Sci. Eng.* 2002. Vol. 334. No. 1-2. P. 298—306. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01892-5.
14. *Angal R.* Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Dolgoprudnyi: Intellekt, 2013.
15. *Revie R.W., Uhlig H.H.* Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons Inc. Publication: Copyright, 2008.
16. *Punckt C., Bolscher M., Rotermund H.H., Mikhailov A.S., Organ L., Budiansky N.* Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon. *Science.* 2004. Vol. 305. No. 5687. P. 1133—1136. DOI: 10.1126/science.1101358.
17. *Zhuk N.P.* Kurs korrozii i zashchity metallov [Course and corrosion protection of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
18. *Tomashov N.D., Chernova G.P.* Teoriya korrozii i korroziionno-stoikie konstruksionnye splavy [Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
19. *Kaesche H.* Die korrosion der metalle. Physikalisch-chemische prinzipien und aktuelle probleme. Springer-Verlag, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-18428-4.
20. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K.* Evtecticheskie splavy na osnove alyuminiya: novye sistemy legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum, new alloying system]. Moscow: Izdatel'skii dom «Ruda i metally», 2016.
21. ГОСТ 9.912-89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии [Corrosion-resistant steels and alloys. Methods of accelerated tests for resistance to the pitting corrosion]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1993.
22. *Rozenfel'd I.L.* Korroziya i zashchita metallov [Corrosion and protection of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1969.

References

1. *Kaufman J.G., Rooy L.E.* Aluminum alloy castings: properties, processes and applications. Materials park: ASM International, 2004.
2. *Zolotarevskii V.S., Belov N.A.* Metallovedenie liteinykh alyuminievykh splavov [Material science of casting aluminum alloys]. Moscow: MISIS, 2005.
3. *Belov N.A., Savchenko S.V., Belov V.D.* Atlas mikrostruktur promyshlennykh siluminov [Atlas of microstructures of industrial silumins]. Moscow: MISIS, 2009.
4. ГОСТ 1583—93. Splavy alyuminievykh liteinykh [Aluminum casting alloys]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1993.
5. *Sinyavskii V.S., Val'kov V.D., Kalinin V.D.* Korroziya i zashchita alyuminievykh splavov [Corrosion and protection of aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
6. *Sinyavskii V.S.* Zakonomernosti razvitiya pittingovoi korrozii alyuminievykh splavov i ee vzaimosvyaz' s korroziie pod napryazheniem [Characteristics of development of pitting corrosion of aluminum alloys, and its relationship to stress corrosion]. *Zashchita metallov.* 2001. Vol. 37. No. 5. P. 521—530.

ЮБИЛЕЙ ВЛАДИМИРА ВЛАДИМИРОВИЧА КУДИНОВА



6 октября 2017 г. исполнилось 85 лет главному научному сотруднику Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), лауреату Госпремии СССР, докт. техн. наук, проф. Владимиру Владимировичу Кудину.

Выпускник МВТУ им. Н.Э. Баумана, он в 1958 г. поступил в аспирантуру ИМЕТ РАН и вот уже 59 лет работает в этом институте.

Владимир Владимирович – крупный специалист в области получения и обработки материалов низкотемпературной плазмой. Он внес большой вклад в теорию процессов химического взаимодействия материалов с плазмой при нанесении покрытий и получении композиционных материалов, а также в изучение проблемы формирования структуры и свойств высокотемпературных сверхпроводников. Им разработан новый ультра-легкий композиционный материал – полиэтиленпластик, упрочненный нанокристаллическим высокопрочным высокомолекулярным СВМПЭ-волокном. По удельным свойствам полиэтиленпластик превосходит углепластики, стеклопластики и алюминиевые сплавы.

В.В. Кудиновым опубликовано более 200 печатных работ и 10 монографий, одна из которых переведена на китайский язык и регулярно переиздается.

Владимир Владимирович – член ученого совета ИМЕТ РАН, двух квалификационных советов, а также трех действующих оргкомитетов международных конференций по покрытиям и физике плазмы. Он входит в состав редколлегии журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия».

В.В. Кудинов принимал активное участие в НИР по организации производства порошковых материалов и получению из них изделий и покрытий. За создание новых материалов в 1986 г. ему была присуждена Государственная премия СССР. В настоящее время он руководит работами по разрушению композиционных материалов при низкоскоростном ударе.

С 1980 г. Владимир Владимирович – преподаватель МАТИ им. К.Э. Циолковского. Им написаны два учебника для вузов по покрытиям, порошковой металлургии и композиционным материалам. Под его руководством успешно защитили кандидатские и докторские диссертации 40 специалистов.

Владимира Владимировича отличают глубокое проникновение в суть явлений с позиций физики и химии, научная принципиальность, любовь к людям, скромность и интеллигентность. Большая ему благодарность за его огромный вклад в науку и добро, заботливое отношение к коллегам и друзьям.

Поздравляем нашего дорогого юбиляра с 85-летием, желаем ему творческих успехов, здоровья, удачи и счастья!



В.В. Кудинов (стоит) с акад. А.П. Александровым (справа) на Всесоюзном совещании по плазменным процессам (31.03.1976 г.)



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

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

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



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей – металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП» (яч. 164)

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» – индекс 80752
Объединенный каталог
«Пресса России» – индекс 44337



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

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

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

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

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.cvmet.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

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

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



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращайтесь в редакцию