

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

2 • 2018

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

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

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

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

Редакция журнала

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

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

Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://cvmet.misis.ru>

Ведущий редактор Кудинова А.А.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://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. 9,5

Подписано в печать 13.04.2018 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», 2018 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

Гречников 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., ИФПМ СО РАН, Томск

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

Сизяков В.М. — докт. техн. наук, проф., СПГУ, 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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

Louzuigne 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

2 • 2018

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 Kudinova A.A.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog
(subscription index 38610)

Online version: <http://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 9,5

Signed print 13.04.2018

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», 2018

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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

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 Васюнина Н.В., Белоусов С.В., Дубова И.В., Моренко А.В., Дружинин К.Е.

Извлечение оксидов кремния и железа из глиноземсодержащих сметок алюминиевого производства

Металлургия цветных металлов

13 Скопов Г.В.

Кинетика окисления сульфидных медьсодержащих окатышей

21 Ахметвалиева З.М., Куленова Н.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Фокина Е.Л.

Влияние термической обработки на извлечение меди из электронных отходов

28 Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Бердикулова Ф.А., Мазулевский Е.А.

Получение металлической сурьмы с низким содержанием мышьяка из антимонатного концентрата

Литейное производство

34 Вдовин К.Н., Дубский Г.А., Егорова Л.Г.

Влияние магнитного поля на процесс кристаллизации алюминиевых расплавов

Обработка металлов давлением

43 Баранов В.Н., Сидельников С.Б., Зенкин Е.Ю., Ворошилов Д.С.

Разработка режимов получения деформированных полуфабрикатов из экспериментального скандийсодержащего алюминиевого сплава и исследование их механических свойств

Металловедение и термическая обработка

50 Белов Н.А., Короткова Н.О., Алабин А.Н., Мишуров С.С.

Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление и твердость сплава Al-1%Fe-0,3%Zr

59 Наумова Е.А.

Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

4 Vasyunina N.V., Belousov S.V., Dubova I.V., Morenko A.V., Druzhinin K.E.

Silica and iron oxide extraction from alumina-containing sweepings of aluminum production

Metallurgy of Nonferrous Metals

13 Skopov G.V.

Oxidation kinetics of sulfide copper bearing pellets

21 Akhmetvaliyeva Z.M., Kulenova N.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Fokina E.L.

Thermal treatment influence on copper extraction from electronic waste

28 Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Berdikulova F.A., Mazulevsky E.A.

Producing metallic antimony with the low arsenic content from antimony concentrate

Foundry

34 Vdovin K.N., Dubski G.A., Egorova L.G.

Magnetic field influence on the crystallization of aluminium melts

Pressure Treatment of Metals

43 Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Zenkin E.Yu., Voroshilov D.S.

Developing modes to obtain deformed semi-finished products from experimental scandium containing aluminum alloy and studying their mechanical properties

Physical Metallurgy and Heat Treatment

50 Belov N.A., Korotkova N.O., Alabin A.N., Mishurov S.S.

Effect of silicon addition on specific electrical resistivity and hardness of Al-1%Fe-0,3%Zr alloy

59 Naumova E.A.

Using calcium in alloys: from modification to alloying

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ СМЕТОК АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2018 г. **Н.В. Васюнина, С.В. Белоусов, И.В. Дубова, А.В. Моренко, К.Е. Дружинин**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИрНТУ)

Статья поступила в редакцию 09.06.17 г., доработана 25.09.17 г., подписана в печать 27.11.17 г.

Предложен способ извлечения загрязняющих компонентов из сметок алюминиевого производства с целью дальнейшего их возврата в электролизер. Для обогащения материала предлагается следующая схема переработки: измельчение – классификация – обратная флотация – сгущение. В работе для наиболее полного удаления оксидов кремния и железа при флотации сметок используется флотореагент Flotigam 7266 компании «Clariant» (Германия), представляющий собой смесь первичных жирных алкиламинов. Для удаления углеродных частиц использовалось сочетание соснового масла в смеси с керосином. Флотация проводилась на флотомашине ФМЛ 0,3. Исходный материал, камерный продукт и хвосты анализировались на содержание углерода и оксидов алюминия, железа и кремния с использованием рентгеноспектрального (РСА), рентгенофазового (РФА) и химического методов анализа. Установлено, что переработка общей массы материала не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. На основании РФА различных фракций исходного материала предложена переработка фракций материала, содержащих минимальное количество загрязняющих веществ (углерода, оксидов кремния и железа). По результатам РСА различных фракций материала для переработки методом флотации были выбраны две фракции: –0,071 мм и +5,0 мм. При переработке первой из них получен камерный продукт приемлемого качества. Из крупной электролитсодержащей фракции (+5,0 мм) получен продукт с высоким содержанием глинозема и фторсодержащих компонентов при небольших концентрациях углерода и оксида железа, но значительным количеством оксида кремния. Дальнейшее использование данного продукта возможно для получения алюмокремниевых сплавов.

Ключевые слова: глиноземсодержащие отходы, сметки, электролитическое получение алюминия, флотация сметок, очистка сметок, рециклинг.

Васюнина Н.В. – канд. техн. наук., доцент кафедры металлургии цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: nvvasyunina@gmail.com.

Белоусов С.В. – начальник отдела природоохранных технологий Дирекции по технологии и техническому развитию алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр. 1). E-mail: Stanislav.Belousov@rusal.com.

Дубова И.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментального естественно-научного образования Института цветных металлов и материаловедения СФУ (660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79). E-mail: idubova@mail.ru.

Моренко А.В. – канд. техн. наук, менеджер отдела технического развития и операционного улучшения Технического департамента Алюминиевого дивизиона «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В.» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 42/1). E-mail: Anton.Morenko@rusal.com.

Дружинин К.Е. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИрНТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: bearget@mail.ru.

Для цитирования: *Васюнина Н.В., Белоусов С.В., Дубова И.В., Моренко А.В., Дружинин К.Е.* Извлечение оксидов кремния и железа из глиноземсодержащих сметок алюминиевого производства // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-4-12.

Vasyunina N.V., Belousov S.V., Dubova I.V., Morenko A.V., Druzhinin K.E.

Silica and iron oxide extraction from alumina-containing sweepings of aluminum production

The paper suggests a method for recovering contaminants from aluminum-production waste called sweepings to return them further to the electrolytic cell. It is proposed to use the grinding – sizing – reverse flotation – thickening scheme for material beneficiation. Flotigam 7266 (Clariant, Germany), a mixture of primary fatty alkylamines, was used as a flotation reagent in the study to completely remove silicon and iron oxides. The combination of pine oil mixed with kerosene was used to remove carbon particles. Flotation

was conducted on the FML 0,3 flotation machine. The raw material, chamber product and tailings were analyzed for the content of carbon and aluminum, iron and silicon oxides using X-ray diffraction, X-ray phase and chemical analysis. It was found that processing the overall mass of the material does not provide a product with an acceptable content of silicon and iron oxides. Based on the X-ray phase analysis of various raw material fractions it was proposed to process material fractions containing minimum contaminants (carbon, silicon and iron oxides). Two fractions were chosen for flotation processing: $-0,071$ mm and $+5,0$ mm according to the X-ray diffraction analysis of various material fractions. Processing the first fraction allowed obtaining the chamber product of an acceptable quality. The coarse electrolyte-containing fraction ($+5,0$ mm) provided the product with the high content of alumina and fluorinated components and low content of carbon and iron oxide, but with a significant amount of silicon oxide. Further use of this product is possible to obtain silicon-aluminum alloys.

Keywords: alumina-containing waste, sweepings, electrolytic aluminum production, flotation of sweepings, cleaning of sweepings, recycling.

Vasyunina N.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Institute Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskiy rabochiy av., 95). E-mail: nvvasyunina@gmail.com.

Belousov S.V. – Head of Department environmental technologies, ООО «RUSAL ITC» (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37-1). E-mail: Stanislav.Belousov@rusal.com.

Dubova I.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., FSE Department, Institute Non-Ferrous Metals and Materials Science, SibFU (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79). E-mail: idubova@mail.ru.

Morenko A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Manager, Branch of technical development and operational improvement of Technical department of aluminium division, «RUSAL Global Management B.V.» (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 42/1). E-mail: Anton.Morenko@rusal.com.

Druzhinin K.E. – Postgraduate, Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: bearget@mail.ru.

Citation: Vasyunina N.V., Belousov S.V., Dubova I.V., Morenko A.V., Druzhinin K.E. Izvlechenie oksidov kremniya i zheleza iz glinozemsoederzhashchikh smetok alyuminievogo proizvodstva. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-4-12.

Введение

В процессе электролизного производства алюминия через неплотности в элементах конструкции оборудования, механизмов и моторизованной техники происходят пыление и просыпи глинозема и электролита. При этом образованная во время загрузки сырья и проведения технологических операций пыль, в основном состоящая из электролита и глинозема, распределяется на различных поверхностях в корпусе электролиза. Крупные частицы оседают ближе к источникам выбросов на рабочих этажах корпуса, в то время как мелкие — либо оседают на более высоко расположенных поверхностях, либо выбрасываются из корпуса электролиза в атмосферу [1, 2].

Глиноземсодержащий материал, взятый с нулевой отметки корпусов электролиза (сметки), либо собирается, проходит стадию просеивания и возвращается в производство для переплавки на действующих электролизерах с самообжигающимися анодами, либо выбрасывается на полигоны промышленных отходов по причине существенного загрязнения солями и оксидами кремния и железа, что понижает технико-экономические показатели процесса электролиза [3]. Так, при ра-

боте пылеуборочных машин (ПУМ) в АО «РУСАЛ Красноярск» образуется до 5000 т/год глиноземсодержащих отходов, не пригодных к вторичному использованию в процессе электролиза. В результате шламовые поля завода интенсивно заполняются и, как следствие, требуют постоянной чистки или реконструкции. Помимо затрат на эти мероприятия существует ряд обязательных «экологических» платежей за размещение отходов. При этом экологическая напряженность в регионе с каждым годом растет, что требует незамедлительного решения по разработке и внедрению безотходной технологии на заводах алюминиевого производства [4].

В условиях постоянного роста стоимости сырья и его значительной доли в себестоимости электролитического алюминия, а также ужесточения политики Правительства Российской Федерации в области образования и складирования отходов производства целесообразным представляется поиск технологий извлечения загрязняющих компонентов из глиноземсодержащего материала пылеуборочных машин с целью дальнейшего его возврата в электролизер. Основной задачей при этом является снижение массовой доли примесей

железа до 0,2 % (в пересчете на Fe_2O_3), кремния до 0,3 % (в пересчете на SiO_2) и углерода, что позволит вернуть данный материал в электролизное производство.

Для рециклинга электролитсодержащих отходов алюминиевого производства предлагаются различные технологические схемы [5–16], часть из которых реализована в промышленности. Технология очистки материала ПУМ от примесей фактически не рассматривалась, так как определенные трудности возникают из-за переменных химического и гранулометрического составов, а соответственно, и различия свойств данного материала даже одной категории, что осложняет возможности его рециклинга. Предлагаемая авторами статьи технология переработки материала ПУМ подобна схеме, реализованной для извлечения фторглиноземного концентрата из твердых отходов газоочистки и угольной пены в производство на участке производства фтористых солей (УПФС) ОАО «РУСАЛ Братск»: измельчение — классификация — обратная флотация — сгущение [16].

Повышение качества получаемого камерного продукта флотации сметок за счет наиболее полного удаления оксидов кремния и железа может быть достигнуто с помощью селективно действующих сочетаний катионных собирателей (аминов). Так, в работах [17–20] показана эффективность их использования для удаления силикатов при обратной флотации железистых кварцитов и железорудных концентратов в условиях глубокой депрессии минералов железа крахмалом. При этом изучение электрокинетических свойств силикатов и оксидов железа показало, что без депрессии минералов железа щелочным крахмалом применяемые собиратели активно на них адсорбируются [17–19]. Железистые силикаты имеют близкие флотационные свойства с оксидами железа, что дает основание предполагать эффективность их удаления аминами в пенный продукт.

В ходе настоящей работы проводилась обратная флотация сметок при использовании в качестве катионного собирателя флотореагента Flotigam 7266 компании «Clariant» (Германия), представляющего собой смесь первичных алифатических аминов с общей формулой R-NH_2 .

Высокая и практически неизбирательная адсорбционная способность угольных частиц обеспечивает широкий выбор пригодных флотореагентов при условии, что последние способствуют гидрофобизации поверхности, не разрушают пу-

зырьки воздуха и не вызывают флотуемости фтор- и глиноземсодержащих частиц. Углеродистые частицы способны адсорбировать то, что растворено или эмульгировано в воде. При этом количество поглощаемого реагента определяется не специфичностью его взаимодействия с поверхностью углерода, а их пористостью и размером молекул или капелек эмульсии. Было установлено, что флотация углеродных частиц осуществляется с максимальной эффективностью при сочетании двух типов реагентов: поверхностно-активных веществ с гетерополярным строением молекул и малорастворимых в воде аполярных веществ. С точки зрения снижения себестоимости продукта наиболее эффективным при этом является применение скипидара, соснового масла или флотомасла в смеси с керосином [5].

Цель настоящей работы состояла в создании технологической схемы очистки материала ПУМ от примесей (оксидов железа и кремния) с получением фторглиноземного концентрата и проведении оценки технологической целесообразности переработки данного материала.

Методики эксперимента и химических анализов

Исследования проводили в лабораторных условиях. В качестве изучаемого материала были взяты сметки ПУМ АО «РУСАЛ Красноярск».

Подготовка сметок к эксперименту. Ситовой анализ сметок (табл. 1) показал существенное количество (80 %) крупной и средней фракций +0,071, поэтому для проведения флотации материал в течение 1 ч измельчался в шаровой мельнице из расчета 2 кг сметок на 8 кг шаров, в результате получен материал, в котором доля фракции –0,071 мкм увеличилась до 80 %.

Приготовление водного раствора собирателя. При проведении флотации использовался водный раствор Flotigam 7266 (5 г/л), для получения которого флотореагент расплавлялся в дистиллированной воде при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ при непрерывном перемешивании в течение 30–40 мин.

Процесс флотации осуществляли на флотомашине ФМЛ 0,3 с камерой на 0,3 л. Навеску сметок отбирали в зависимости от соотношения Т : Ж и перемешивали в противне при комнатной температуре с водой в количестве 100 см³. Приготовленную пульпу количественно переносили в камеру флотомашин, доливали воду до требуемого

Таблица 1
Гранулометрический и фазовый составы сметок до и после измельчения

Фракция, мм	Среднее содержание фракции, г	Фазовый состав, мас. %					
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Аморф. часть *	C**	F***
До измельчения							
Фазовый состав общ. массы		47,49	3,68	0,50	23,37	7,2	6,48
+10	0,81	30,58	0,45	0,09	28,71	9,8	16,91
–10+5,0	5,56	35,99	3,69	0,23	17,60	5,4	18,04
–5,0+2,0	7,39	18,51	3,66	0,69	44,57	39,5	11,29
–2,0+0,5	21,51	18,32	3,33	0,63	39,36	32,5	14,03
–0,5+0,071	44,72	52,71	3,27	1,03	19,46	5,4	6,16
–0,071+0,045	17,51	65,81	1,18	0,53	13,99	3,4	3,81
–0,045	2,49	64,22	1,53	0,71	13,27	1,8	4,57
После измельчения							
–10+5,0	5,24	Не определялся					
–0,5+0,071	9,04						
–0,071+0,045	45,38						
–0,045	39,64						
<p>* Аморфная часть материала (твердое вещество), не имеющее кристаллической структуры и не распознаваемое РФА. ** По данным химического анализа. *** В пересчете на элементный фтор.</p>							

объема, перемешивая вручную. После включения флотомашин перемешивание пульпы осуществлялось без подачи воздуха. Раствор Flotigam 7266 вводили в пульпу пипеткой в требуемом количестве через 2 мин перемешивания с добавлением керосина и соснового масла. Величину pH раствора поддерживали на уровне $9,0 \pm 0,5$.

После контакта пульпы с реагентами в течение 1 мин включали подачу воздуха и начинали снимать пенный продукт. Этот процесс продолжали в течение всего времени флотации. Заданный уровень пульпы в камере поддерживали периодическим подливанием в нее воды.

По окончании процесса флотации камерный продукт фильтровали через воронку Бюхнера и визуально оценивали его качество. Сушку камерного продукта проводили в сушильном шкафу при 120 °С до постоянной массы продукта. Гигроскопическую влажность определяли отдельно и не включали в сумму результатов анализа.

Методы анализа камерного и хвостового продуктов. Просушенный материал анализировали на содержание углерода и оксидов алюминия, железа и кремния. Качественный и количественный анализы камерного и хвостового продуктов проводили с использованием рентгеноспектрального

(РСА), рентгенофазового (РФА) и химического методов.

Содержание углерода в сметках оценивали по методике определения количества угольной пены в электролите алюминиевых электролизеров. Метод основан на растворении навески исследуемого материала в растворе соляной кислоты с последующим выделением и взвешиванием высушенного осадка, содержащего углерод.

Содержание Al₂O₃ определяли путем растворения навески электролита в растворе соляной кислоты в присутствии сернокислого алюминия, выделения и взвешивания прокаленного осадка оксида алюминия по методике, аттестованной в лаборатории АО «РУСАЛ Красноярск». Метод оценки содержания элементного фтора основан на разложении анализируемой пробы сплавлением с калием углекислым (натрием углекислым) с добавлением оксида кремния, выщелачивании плава, переводе фтора в тройной комплекс с ализаринкомплексом и лантаном и измерении оптической плотности раствора [21]. Определение содержания оксида железа (III) основано на его осаждении в виде Fe(OH)₃ гидроксидом аммония [22], а оксида кремния — на коагуляции путем разложения пробы сплавлением с безводной содой и

последующим осаждением кремнекислоты желатиной при нагревании из концентрированных растворов [23].

Результаты и их обсуждение

Анализ гранулометрического и химического составов сметок

По результатам химического анализа измельченного материала первоначальное содержание углерода в сметках составляло 7,2 мас.%¹ (см. табл. 1). В пересчете элементного состава сметок (без учета металлического алюминия, полученного РСА) на фазовый состав было установлено, что содержание глинозема в материале составляет в среднем ~47,5 %, а оксидов железа и кремния — 0,5 и 3,68 % соответственно.

Ситовой и рентгеноспектральный анализы сметок (см. табл. 1) показали, что разные фракции данного материала представлены различным составом. Так, в крупной фракции (+5,0 мм) образца сметок наблюдается большое количество кусков застывшего электролита и угольного материала (скорее всего, сколы с анода), а также корольки алюминия. Эта фракция материала содержит достаточно большое количество глинозема (30—36 %) и фторсодержащих компонентов (в пересчете на элементный фтор —16÷18 %).

Средняя фракция (–5,0+2,0 мм) представлена угольной пеной с большой концентрацией углерода, достигающей до 40 %. Фракция –2,0+0,071 мм содержит значительное количество оксидов кремния и железа при относительно малом содержании глинозема. По данным РСА во фракции –5,0+0,071 мм обнаружено высокое содержание оксидов кремния и железа (3,3—3,7 и 0,6—1,0 % соответственно) при относительно малой концентрации в ней глинозема.

Мелкая фракция (–0,071 мм) состоит по большей части из глинозема (~65 %) и угольной пены. Материал содержит большое количество корольков алюминия мелких и средних размеров. Состав мелкой фракции соответствует обычно представляемому составу сметок, содержащих 65 % глинозема и около 1,0—1,5 и 0,5—0,7 % оксидов кремния и железа соответственно.

¹ Здесь и далее по тексту содержание компонентов приводится в мас.%.

Таблица 2
Данные полуколичественного РФА образца сметок без содержания металлического алюминия

Фаза	Наименование	Содержание, мас.%
Na ₃ AlF ₆	Криолит	27,12
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Хиолит	10,80
Al ₂ O ₃	Корунд	47,49
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	—	3,00
Na[AlSi ₃ O ₈]	Альбит	2,13
SiO ₂	Кристобалит	0,28
SiO ₂	Кварц	3,91
CaMg(CO ₃) ₂	Доломит	1,18
K ₂ NaAlF ₆	Элпасолит	0,73
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	—	1,66
MgSO ₄	—	1,13
Fe ₂ O ₃	Гематит	0,35
Fe ₃ O ₄	Магнетит	0,21
KO	—	2,422

По данным РФА (табл. 2) значительная часть фтора, содержащегося в материале данной партии, входит в состав криолита и хиолита, оксид алюминия представлен в основном корундом, а кремний и железо входят в состав собственных оксидов SiO₂, Fe₂O₃ и Fe₃O₄. В материале также присутствует 2,13 % альбита. Однако РФА показал большое содержание различных фаз и наложение пиков друг на друга, что внесло значительную ошибку в результаты.

Выбор расхода флотореагентов

Диапазон рабочих концентраций флотореагента Flotigam 7266 был выбран на основании рекомендаций производителя: расход 0—150 г/т с шагом 50 г/т. Исходя из исследований эффективности флотации угольной пены при различных расходах флотореагентов [5], оптимальные результаты были получены для смесей соснового масла с керосином в соотношении 1 : (8+10). Поэтому для проведения флотации сметок ПУМ было выбрано соотношение соснового масла с керосином 1 : 10.

На основании вышеизложенного определены режимы флотации материала (табл. 3), при которых получены данные (выход камерного продукта, содержание и извлечение С, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт), представленные в табл. 4 и на рисунке.

Установлено, что при увеличении расхода Фло-

Таблица 3

Режимы флотации сметок для определения расхода флотореагента Flotigam 7266

№ опыта	Т : Ж	Масса камерного продукта, г	Время флотации, мин	Расход Flotigam, г/т	Добавка, кг/т	
					Сосновое масло	Керосин
1	1 : 10	30	10	0	0,22	2,2
2	1 : 10	30	10	50	0,22	2,2
3	1 : 10	30	10	75	0,22	2,2
4	1 : 10	30	10	100	0,22	2,2
5	1 : 10	30	10	150	0,22	2,2

Таблица 4

Выход продукта и извлечение Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , С и F в камерный продукт и хвосты при флотации сметок с различным расходом Flotigam 7266 совместно с сосновым маслом и керосином (1 : 10)

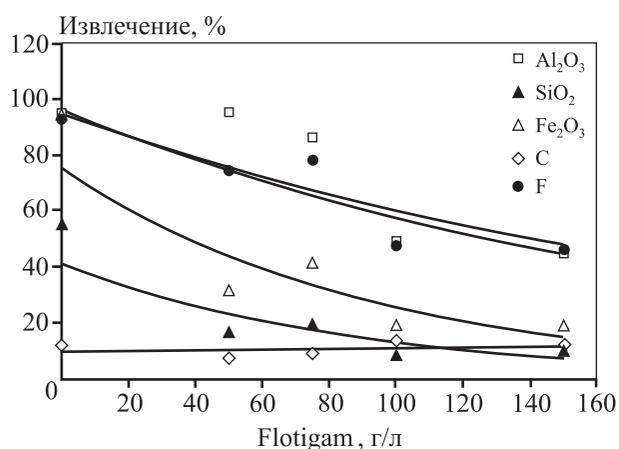
№ опыта	Расход Flotigam, г/т	Продукт	Выход продукта		Содержание, мас. %					Извлечение, %				
			г	%	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	С	F	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	С	F
1	0	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	24,33	81,10	55,59	2,52	0,58	1,10	7,47	94,92	55,49	94,37	21,24	93,55
		Хвосты	5,67	18,90	12,77	8,68	0,15	17,50	2,21	5,08	44,51	5,63	78,76	6,45
2	50	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	21,03	70,10	64,38	0,90	0,23	0,80	6,92	95,03	17,19	31,98	13,35	74,85
		Хвосты	8,97	29,90	7,90	10,20	1,13	12,17	5,45	4,97	82,81	68,02	86,65	25,15
3	75	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	20,37	67,90	60,66	1,07	0,30	1,00	7,53	86,72	19,70	41,45	16,17	78,91
		Хвосты	9,63	32,10	19,65	9,22	0,90	10,97	4,26	13,28	80,30	58,55	83,83	21,09
4	100	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	14,75	49,17	47,70	0,67	0,19	2,00	6,28	49,38	8,97	18,75	23,41	47,68
		Хвосты	15,25	50,83	47,29	6,60	0,79	6,33	6,67	50,62	91,03	81,25	76,59	52,32
5	150	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	13,68	45,60	47,13	0,84	0,21	2,00	6,61	45,25	10,38	19,08	21,71	46,55
		Хвосты	16,32	54,40	47,80	6,07	0,74	6,04	6,37	54,75	89,62	80,92	78,29	53,45

Flotigam от 0 до 150 г/т в камерном продукте содержание глинозема и фторсодержащих компонентов (в пересчете на элементный фтор) уменьшается, а оксидов кремния и железа повышается. Это объясняет полученное резкое снижение выхода годного с 81,1 % (без участия флотореагента, см. табл. 4, опыт 1) до 45,6 % (при расходе Flotigam 150 г/т, опыт 5).

При расходе Flotigam до 50 г/т извлечение глинозема в камерный продукт остается на одном

уровне и составляет 95 %, при дальнейшем увеличении расхода флотодобавки до 150 г/т извлечение глинозема снижается до 45 %. Извлечение фтора в камерный продукт при повышении расхода Flotigam в диапазоне 0—150 г/т резко снижается с 93,5 до 46,5 %. Таким образом, указанная флотодобавка вызывает флотируемость фтор- и глиноземсодержащих частиц материала.

Минимальные содержание и извлечение оксидов кремния и железа в камерный продукт (содер-



Извлечение C, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт при флотации сметок с различным расходом флотореагента Flotigam 7266

Извлечение SiO₂ и Fe₂O₃ составило 0,67 и 0,19 % соответственно, их извлечение — 9 и 19 %) получены при концентрации Flotigam 7266, равной 100 г/т, и с ее повышением до 150 г/т дальнейшего изменения этих показателей не наблюдалось.

Содержание углерода в камерном продукте с увеличением концентрации Flotigam от 0 до 150 г/т возрастает с 1 до 2 %.

Выбор оптимального фракционного состава материала

На основании результатов предыдущих исследований было определено, что переработка общей массы материала ПУМ не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. Поэтому на основании проведенного РФА (см. табл. 1 и 2) для переработки были выбраны две фракции материала, содержащие минимальное количество загрязняющих веществ (C, SiO₂ и Fe₂O₃): +5 мм (с наибольшим количеством электролитсодержащих материалов и наименьшим — оксидов железа) и -0,071 мм (с содержанием глинозема около 65 %).

Флотацию проводили при следующих условиях: концентрация флотореагента Flotigam составляла 50 г/т, продолжительность флотации τ = 10 мин (табл. 5). Выход камерного продукта, содержание и извлечение C, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт в ходе флотации представлены в табл. 6.

В результате переработки глиноземсодержащей фракции -0,071 мм материала ПУМ был получен камерный продукт с достаточно высокими

Таблица 5
Режимы флотации выбранных фракций материала ПУМ

№ опыта	Т : Ж	Фракция, мм	τ, мин	Расход Flotigam, г/т	Добавка, кг/т	
					Сосновое масло	Керосин
6	1 : 10	+5,0	10	50	0,22	2,2
7	1 : 10	-0,071	10	50	0,22	2,2

Таблица 6
Выход продукта и извлечение Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, C и F в камерный продукт и хвосты при флотации выбранных фракций материала ПУМ

№ опыта	Расход Flotigam, г/т	τ, мин	Фракция, мм	Продукт	Выход продукта		Содержание, мас. %					Извлечение, %				
					г	%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C	F	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C	F
6	50	10	+5,0	Сметки	30	100	35,99	3,69	0,23	5,40	18,04	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
				Камерный продукт	10,75	35,83	63,21	0,98	0,13	1,90	32,05	62,93	9,51	20,35	12,61	63,66
				Хвосты	19,25	64,17	20,79	5,21	0,28	7,35	10,22	37,07	90,49	79,65	87,39	36,34
7	50	10	-0,071	Сметки	30	100	65,81	1,18	0,53	13,99	3,81	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
				Камерный продукт	13,68	45,60	89,60	0,35	0,18	2,60	5,21	62,09	13,51	15,55	8,47	62,28
				Хвосты	16,32	54,40	45,86	1,88	0,82	23,54	2,65	37,91	86,49	84,45	91,53	37,72

концентрациями глинозема (около 90 %) и элементного фтора (около 5 %). Содержания оксидов кремния и железа удалось снизить до 0,35 и 0,18 % соответственно. При переработке крупной электролитсодержащей фракции (+5,0 мм) продукт содержал большое количество глинозема и фторсодержащих компонентов при небольшом содержании углерода и минимальном — оксида железа (0,13 %). Однако при этом в нем присутствует значительное количество оксида кремния (около 1,0 %). Дальнейшее использование данного продукта возможно для производства алюмокремниевых сплавов или керамических материалов [15, 24].

Выводы

1. Для обогащения сметок пылеуборочных машин предложена следующая схема переработки: измельчение — классификация — обратная флотация — сгущение. Для более полного извлечения оксидов железа и кремния из материала использован собиратель на основе смеси первичных жирных алкиламинов — Flotigam 7266 производства «Clariant» (Германия).

2. Методом РФА определен состав образца сметок. Установлено, что значительная часть содержащегося в материале элементного фтора входит в состав криолита и хиолита, оксид алюминия представлен в основном корундом, кремний и железо входят в состав собственных оксидов SiO_2 и Fe_2O_3 , кроме того, обнаружено небольшое содержание альбита.

3. Флотация общей массы материала не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. Рекомендовано перед измельчением материала проводить его классификацию с отбором фракций материала, содержащих минимальное количество загрязняющих веществ (C, SiO_2 и Fe_2O_3). На основании проведенного качественного и количественного анализов фракций для дальнейших исследований выбраны глиноземсодержащая фракция $-0,071$ мм и электролитсодержащая фракция $+5,0$ мм.

4. В результате переработки глиноземсодержащей фракции $-0,071$ мм материала был получен камерный продукт с приемлемыми концентрациями оксидов кремния и железа и высоким содержанием глинозема (около 90 %) и элементного фтора (около 5 %).

5. При переработке крупной электролитсодержащей фракции $+5,0$ мм камерный продукт содер-

жал значительное количество оксида кремния, что позволяет использовать его для производства алюмокремниевых сплавов.

Литература/References

1. Wong David S., Tjahyono Nursiani I., Hyland Margaret M. The nature of particles and fines in potroom dust. In: *TMS Light Metals 2014*. Trondheim, Norway: Wiley, 2014. P. 553—558.
2. Wong David S., Tjahyono Nursiani I., Hyland Margaret M. Visualising the sources of potroom dust in aluminium smelters. In: *TMS Light Metals 2012*. Trondheim, Norway: Wiley, 2012. P.833—838.
3. Jassim Ali Al-Mejali, Geir Martin Haarberg, Nasr Bensalah, Ben-Aissa Benkahla, Hans Petter. The role of key impurity elements on the performance of aluminum electrolysis — current efficiency and metal quality. In: *TMS Light Metals 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 389—394.
4. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. СПб: МАНЭБ, 2013; Zelberg B.I., Ragozin L.V., Barantsev A.G. Yasevich O.I., Grigoryev V.G., Baranov A.N. Spravochnik metallurga. Proizvodstvo alumina i splavov na ego osnove [Steel worker's guide. Aluminum and aluminum alloys production on it base]. Saint Petersburg: MANEB, 2013.
5. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: ООО «КлассикЦентр», 2004; Kulikov B.P., Istomin S.P. Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva [Processing of wastes of aluminum production]. Krasnoyarsk: LTD «KlassikTsentr», 2004.
6. Кондратьев В.В., Афанасьев А.Д., Ржечицкий А.Э., Ржечицкий Э.П., Паньков С.Д., Иванов Н.А. Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия: Пат. 2429198 (РФ). 2010; Kondratiev V.V., Afanasyev A.D., Rzhechitsky A.E., Rzhechitsky E.P., Pankov S.D., Ivanov N.A. Sposob pererabotki tverdiy ftoruglerodsoderzhashih otkhodov [Method for processing solid fluorocarbon containing waste of electrolytic aluminum production]: Pat. 2429198 (RF). 2010.
7. Баранов А.Н., Гавриленко Л.В., Моренко А.В., Гавриленко А.А., Тимкина Е.В., Юкушевич П.А. Производство фторида кальция из твердых и жидких отходов получения алюминия. *Журн. СибФУ. Техника и технологии*. 2015. Т. 8. No. 4. С. 468—474; Baranov A.N., Gavrilenko L.V., Morenko A.V., Gavrilenko A.A., Timkina E.V., Yukushevich P.A. Proizvodstvo ftorida kal'tsiya iz tver-

- dykh i zhidkikh otkhodov polucheniya alyuminiya [Production of the calcium fluoride from solid and liquid wastes of aluminum production process]. *Journal SibFU. Tekhnika i Tekhnologiya*. 2015. Vol. 8. No. 4. P. 468—474.
8. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing. In: *TMS Light Metals. 2017*. Trondheim, Norway: Wiley, 2017. P. 571—578.
 9. Black P.J., Cooper B.J. Sustainable practices in spent potliner — an industrial ecology approach. In: *TMS Light Metals. 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 461—466.
 10. Birry L., Leclerc S., Poirie S. The LCL&L process: A sustainable solution for the treatment and recycling of spent potlining. In: *TMS Light Metals. 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 467—472.
 11. Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 58. P. 79—87.
 12. Shinzato M. C., Hypolito R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*. 2005. Vol. 25. No. 1. P. 37—46.
 13. Bell N., Andersen J.N., Lam H.K.H. Process for the utilization of waste materials from electrolytic aluminum reduction systems: Pat. 4113832 (USA). 1978.
 14. Roberts E. J., Bunk S., Angevine P. A. Process for recovery of alumina-cryolite waste in aluminum production: Pat. 4053375 (USA). 1977.
 15. Abdrakhimov V.Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes. *Refract. Industr. Ceram.* 2013. Vol. 54. No. 1. P. 7—16.
 16. Филиппов С.В., Волянский В.В., Гавриленко Л.В. Переработка шлама и пыли газоочистки способом флотации с получением фторглиноземного концентрата. *Сб. науч. ст. 1-й Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири — 2009»* (8—10 сентября 2009 г). Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 324—326; Filippov S.V., Volyansky V.V. Gavrilenko L.V. Pererabotka shlama i pyli gazoochistki sposobom flotatsii s polucheniyem ftorglinozemnogo kontsentrata. In: *1-i Mezhdunarodnyy kongress «Tsvetnye metally Sibiri — 2009»* [Processing of sludge and dust of gas purification by flotation to obtain fluorine-alumina concentrate. In: *The first international congress «Non-Ferrous Metals of Siberia — 2009»* (08—10.09.2009)]. Krasnoyarsk: LTD «Verso», 2009. P. 324—326.
 17. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 2. P. 91—98.
 18. Filippov L.O., Severov V.V., Filippova I.V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *Int. J. Miner. Process.* 2014. Vol. 127. P. 62—69.
 19. Авдохин В.М., Губин С.Л. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов. *Горн. информ.-анал. бюлл.* 2006. No. 5. С. 324—331; Avdokhin V.M., Gubin S.L. Obratnaya kationnaya flotatsiya tonkodispersnykh zhelezorudnykh kontsentrato [Magnetite concentrate flotation by cation collectors]. *Gornyj analiticheskij bjulleten.* 2006. No. 5. P. 324—331.
 20. Gzogyan T.N., Gubin S.L. Effect of the physical-chemical factors on flotation perfection of magnetite concentrates. *J. Mining Sci.* 2008. Vol. 44. No. 1. P. 108—114.
 21. Васюнина Н.В., Васюнина И.П., Михалев Ю.Г., Виноградов А.М. Поведение вторичного глинозема при его нагревании. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2010. No. 6. С. 11—14; Vasyunina N.V., Vasyunina I.P., Mikha-lev Y.G., Vinogradov A.M. Behavior of secondary alumina during heating. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. No. 6. P. 447—450.
 22. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961; Ponomarev A.I. Metody khimicheskogo analiza silikatnykh i karbonatnykh gornykh porod [Methods of chemical analysis of silicate and carbonate rocks]. Moscow: AN SSSR, 1961.
 23. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972; Alekseev V.N. Kolichestvennyi analiz [Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya, 1972.
 24. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste. *Refract. Industr. Ceram.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 5—10.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОКАТЫШЕЙ

© 2018 г. Г.В. Скопов

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

Статья поступила в редакцию 13.03.17 г., доработана 09.08.17 г., подписана в печать 06.10.17 г.

Рассматриваются результаты исследования кинетики окисления окатышей из медного концентрата Гайского горно-обогатительного комбината в условиях регулируемого конвективного тепло- и массообмена при минимальном значении радиационной составляющей теплообмена между потоком нагретого (до 450–700 °С) газообразного окислителя (воздуха) и окатышем. Отмечается, что с увеличением расхода воздуха скорость начальных стадий окисления снижается, хотя расчетами установлено, что подвод окислителя к поверхности окатыша не должен лимитировать этот процесс. Приводятся выведенные автором формулы для определения продолжительности нагрева окатыша до температур начала окисления и нагретого воздуха. Установлено, что с увеличением механической прочности окатышей скорость и полнота их окисления снижаются. Положительное влияние повышения расхода окислителя (воздуха) на скорость окисления в условиях отсутствия внешнEDIффузионного торможения объясняется уменьшением продолжительности нагрева окатыша. При температурах 450–500 °С и прочности окатышей 718,1 и 932,0 Н экспериментальное значение энергии активации ($E = 155,1 \div 337,1$ кДж/моль) характерно для кинетического или переходного режима, а при 500–700 °С – для диффузионного ($E = 33,3 \div 57,4$ кДж/моль). Определен коэффициент эффективной диффузии в порах оксидного слоя для изотермического участка кинетической кривой при температуре 600 °С. Диффузия на указанном участке осуществляется в режиме Кнудсена.

Ключевые слова: медьсодержащие окатыши, окисление, кинетика, прочность.

Скопов Г.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: skopov49@mail.ru, skopov@ugmk.com.

Для цитирования: Скопов Г.В. Кинетика окисления сульфидных медьсодержащих окатышей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-13-20.

Skopov G.V.

Oxidation kinetics of sulfide copper bearing pellets

This paper studies the results of investigating oxidation kinetics of pellets from copper concentrate produced by Gaisky GOK under conditions of controlled convective heat and mass exchange at the minimum radiation component of heat transfer between heated (450–700 °C) gaseous oxidant (air) and pellets. It was found that as the air consumption increases, the initial oxidation decelerates though theoretically it was proved that the oxidant contact with pellet surface does not limit the process. The paper includes formulas deduced by the author for calculating the period of pellet heating up to temperature of initial oxidation and heated air. It was determined that the higher mechanical strength of pellets decreases the speed and completeness of pellet oxidation. The positive effect of increased oxidant (air) consumption on the oxidation speed due to the lack of external diffusion slow-down is explained by a shorter pellet heating period. Experimental activation energy ($E = 155,1 \div 337,1$ kJ/mole) is typical for kinetic or transition mode at 450–500 °C and pellet strength 718,1 and 932,0 N, and for diffusion mode ($E = 33,3 \div 57,4$ kJ/mole) at 500–700 °C. The ratio of efficient diffusion in active layer pores was calculated for an isometric part of the kinetic curve at 600 °C. The indicated part shows Knudsen diffusion.

Keywords: copper-containing pellets, oxidation, kinetics, strength.

Skopov G.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of non-ferrous metals, Ural Federal University named after first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: skopov49@mail.ru, skopov@ugmk.com.

Citation: Skopov G.V. Kinetika okisleniya sul'fidnykh med'soderzhashchikh okatyshei. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 13–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-13-20.

Введение

В последнее время в мире появилось много разновидностей автогенных способов плавки сульфидного сырья [1], которые можно объединить в четыре группы:

— на поверхности расплава;

— непосредственно в массе расплава;

— во взвешенном состоянии;

— шахтная плавка окускованного (окатыши или брикеты) сырья.

Для взвешенной и шахтной плавки характер-

но окисление сульфидов в твердом состоянии газообразным кислородом. В первом случае в шихтокислородном факеле интенсивно окисляются очень мелкие и сухие частицы флотационного концентрата, и разогрев их до плавления идет очень быстро; во втором — куски (15—100 мм) концентрата с влажностью 5—7 % начинают окисляться в постепенно разогреваемом слое шихты в средних горизонтах шахтной печи, где температура и содержание кислорода в атмосфере печи становятся достаточно высокими [2].

Исследование столба шихты в полупромышленной шахтной печи, в которой в автогенном режиме на обогащенном кислородом дутье перерабатывался окускованный медный концентрат Гайского ГОКа, показало, что при общей степени десульфуризации $D_s = 77\div 80$ % около 55—65 % приходится на окисление твердых сульфидов и лишь 15—22 % — на окисление жидких [3].

Исследованиям кинетики окисления твердых сульфидов цветных металлов и железа (как индивидуальных, так и в составе руд и концентратов) посвящено большое количество работ. При этом авторы преимущественно изучали поведение измельченных с разной степенью образцов, помещенных в огнеупорные тигли, лодочки или в кипящий слой [4, 5]. Большинство имеющихся в литературе данных относятся к окислению окатышей из медно-никелевых сульфидных концентратов в условиях агломерирующего обжига [6—8].

В работе [6] отмечалось преобладающее влияние на степень десульфуризации температуры (700—1100 °С) и продолжительности обжига. С повышением расхода дутья величина D_s возрастала по параболическому закону, на основании чего сделан вывод о лимитировании окисления доставкой кислорода к поверхности окатыша. Это подтверждалось тем, что концентрация кислорода в дутье (6—21 об.%) влияла на степень десульфуризации значительно меньше, чем расход дутья. На диффузионный характер окисления при $t = 700\div 950$ °С указывало низкое значение энергии активации (17,2 кДж/моль). С ростом диаметра окатыша (6—14 мм) значения D_s при прочих равных условиях уменьшались. Основной продукт окисления медно-никелевых окатышей — магнетит, образующий оболочку на их поверхности. По нашей оценке, число Рейнольдса в этих экспериментах при $t = 950$ °С находилось в пределах $Re = 5\div 38$, что и предопределяло внешнидиффузионный режим окисления.

Авторами работы [7] установлено сильное влияние на кинетику десульфуризации отдельного окатыша расхода воздуха. При изменении последнего с 0,1 до 0,7 л/мин величина D_s возрастала с 19,6 до 32,5 %. Как и в предыдущей работе, это указывает на недостаточно высокую скорость потока окислителя и наличие внешнидиффузионного торможения.

В работе [8] в результате изучения кинетики обжига окатышей и их минералогической структуры уже при 750 °С были обнаружены диссоциация и окисление сульфидов с образованием на поверхности окатыша пористой оболочки, состоящей преимущественно из магнетита. Отмечено распространение окисления на глубину 1 мм, причем, по мнению авторов, кислород легко диффундирует через поры оболочки. При более высоких температурах (800—1000 °С) формируется плотная магнетитовая пленка, снижающая скорость окисления сульфидов, и они начинают плавиться. Дальнейшее повышение температуры до 1100—1150 °С приводит к расплавлению сульфидного ядра.

В исследовании [9] показано, что окисление медно-никелевой гранулы диаметром 20 мм, кажущейся плотностью 2500 кг/м³ и пористостью 30 % в температурном интервале 500—1000 °С и при отсутствии внешнидиффузионного торможения характеризуется высокой начальной скоростью процесса с последующим ее резким падением. По мнению автора [9], это свидетельствует о контроле процесса окисления подводом кислорода через оксидную оболочку к фронту реакции.

Исследования по окислению сульфидных окатышей из медных и медно-цинковых концентратов в основном касаются изменений в их минералогическом составе [10—14]. Частично окисленные частицы концентрата и окатыши имеют оксидную оболочку, состоящую из гематита, магнетита, ферритов цинка, меди, и сульфидное ядро. При определенных условиях наблюдается явление глубокого пространственного разделения соединений меди и железа: первая преимущественно концентрируется в сульфидном ядре, а последнее — в оксидной оболочке [14].

Стремление достичь высокой степени десульфуризации при окислении окатышей предполагает необходимость снятия диффузионных затруднений. Внешнидиффузионное торможение наиболее просто минимизируется путем достижения независимости скорости окисления от Re , что, в свою очередь, позволяет определить пара-

метры массопередачи в слое конденсированного продукта окисления и наметить возможные пути ее интенсификации. Это и обусловило выполнение работ, результаты которой представлены в настоящей статье.

Методика исследований

На специально сконструированной установке (рис. 1) исследовалось окисление сульфидных автоклавированных окатышей состава, мас. %: 14,8 Cu, 29,0 Fe, 30,6÷3,0 S, 4÷5 Zn, из медного концентрата Гайского ГОКа в условиях регулируемого конвективного теплообмена ($Re = 93,8÷422,5$), в токе воздуха при температуре $t_r = 450÷700$ °С.

Особенность проведения эксперимента состояла в следующем: теплопередача от предварительно нагретого до заданной температуры воздуха к окатышу происходила вне печи, т.е. практически исключалась радиационная составляющая теплопередачи. Окатыши ($d = 13÷14$ мм) помещались на подставку внутри кварцевого реактора диаметром 22 мм, и этот момент принимался за начало опыта. Процесс окисления контролиро-

вался йодометрически — по количеству выделившегося диоксида серы.

Обсуждение результатов

Предварительными опытами установлена зависимость степени десульфуризации от температуры воздуха, его расхода (q) и прочности окатышей ($\sigma_{сж}$) (табл. 1), причем влияние расхода отчетливо проявлялось только в начале окисления.

Возможность лимитирующего влияния подвода окислителя к поверхности окатыша оценивалась по формуле [15]

$$P = aSC_{O_2}, \quad (1)$$

где P — поток кислорода к поверхности окатыша, кг/с; a — коэффициент массопередачи, м/с; S —

Таблица 1
Результаты окисления окатышей

$t_r, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{сж}, \text{Н}$	$q \cdot 10^5, \text{м}^3/\text{с}$	$D_s, \%, \text{ за время, с}$		
			300	1800	3600
450	441,5	8,33	5,0	37,5	50,0
	441,5	33,30	15,0	46,0	52,5
	716,1	33,30	0,7	1,5	4,5
	932,0	8,33	1,0	4,0	6,5
500	932,0	33,30	1,0	4,0	6,5
	441,5	8,33	7,5	41,0	55,0
	441,5	33,30	20,0	46,0	53,5
	627,8	8,33	6,0	25,0	33,0
	627,8	33,30	9,5	27,5	49,5
	716,1	8,33	2,5	15,0	18,5
	716,1	33,30	7,5	20,0	25,0
	932,0	8,33	1,8	9,0	12,0
600	932,0	33,30	5,5	12,5	17,0
	441,5	8,33	20,0	51,0	56,0
	441,5	33,30	24,5	48,0	53,5
	627,8	8,33	10,0	28,5	42,0
	627,8	33,30	16,0	33,0	42,0
	716,1	8,33	11,0	24,0	34,0
	716,1	33,30	15,0	26,0	31,0
	932,0	8,33	6,5	17,5	25,5
700	932,0	33,30	9,0	17,5	25,4
	441,5	33,30	37,5	59,0	62,5
	627,8	8,33	20,0	42,0	47,0
	627,8	33,30	26,0	43,5	48,0
	932,0	8,33	12,5	22,0	27,5
	932,0	33,30	17,5	25,0	27,5

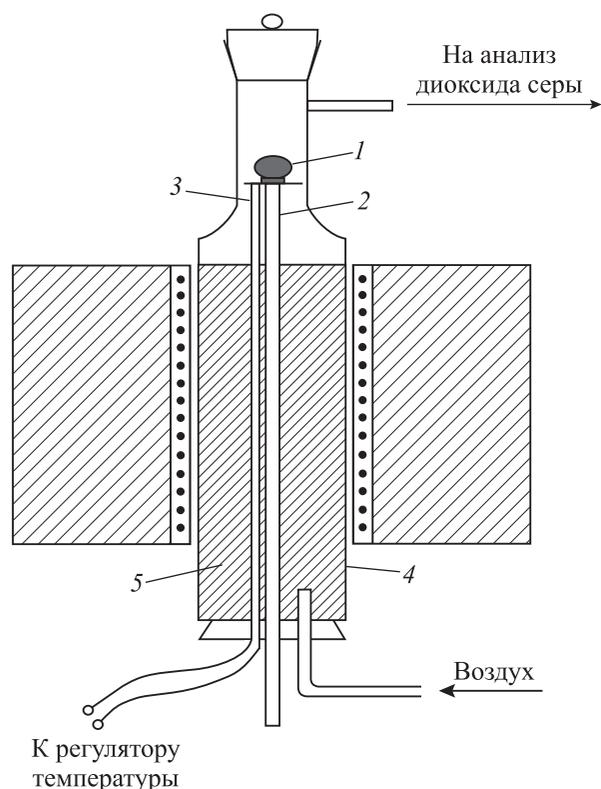


Рис. 1. Установка для окисления сульфидных окатышей
1 — окатыш; 2 — кварцевая подставка; 3 — термопара;
4 — кварцевый реактор; 5 — битое кварцевое стекло

площадь поверхности окатыша, м²; C_{O₂} — концентрация кислорода в воздухе, кг/м³.

Коэффициент массопередачи определялся из выражения [16]

$$Nu = ad/D = 2 + 0,69Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (2)$$

где Nu — число Нуссельта; d — диаметр окатыша, м; D — коэффициент диффузии кислорода в смеси O₂ + N₂ + SO₂, м²/с; Pr = 1 — число Прандтля.

Результаты расчетов по кинетическим кривым окисления окатышей (рис. 2) свидетельствуют об отсутствии лимитирующего влияния подвода кислорода при максимальных скоростях окисления (табл. 2). Поэтому было предположено, что влияние расхода дутья на десульфуризацию связано с изменением продолжительности нагрева окатышей (τ_н) до температуры нагретого воздуха. Для проверки этого предположения предложены формулы, позволяющие определять τ_н.

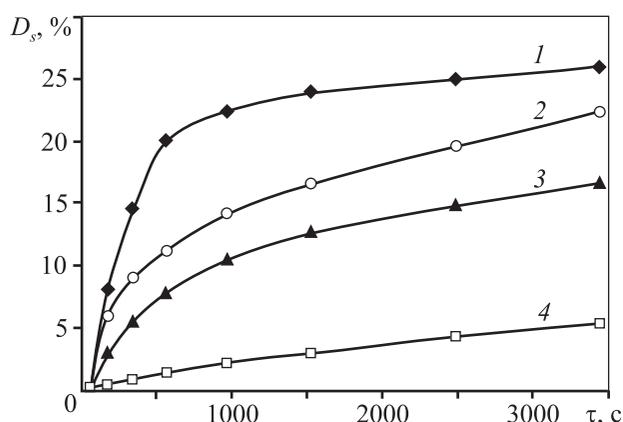


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сульфидных окатышей

1 — t_r = 700 °С, 2 — 600 °С, 3 — 500 °С, 4 — 450 °С
q = 33,3 · 10⁻⁵ м³/с, σ_{сж} = 932 Н

После помещения в поток горячего воздуха окатыш нагревается от исходной (20 °С) до температуры начала окисления сульфидов t. Затем за счет экзотермичности реакции и теплопередачи от газового потока нагрев продолжается до тех пор, пока температуры потока и окатыша не сравняются, т.е. t_r = t₀. Последующий нагрев осуществляется только за счет выделения тепла при окислении. Таким образом,

$$Q_1 = Q_2 + Q_3, \quad (3)$$

$$Q_1 = mc(t_r - t_n), \quad (4)$$

$$Q_2 = hS(t_r - t_0), \quad (5)$$

$$hd/\lambda = 2 + 0,69Re^{1/2}, \quad (6)$$

где Q₁ — количество тепла, необходимого для нагрева окатыша до температуры воздуха, Дж; Q₂ — количество тепла, которое может быть передано окатышу от обтекающего его потока нагретого воздуха, Дж; Q₃ — количество тепла, переданного окатышу в результате экзотермической реакции, Дж; h — коэффициент теплоотдачи от потока нагретого воздуха к поверхности окатыша, Вт/(м²·К); m — масса окатыша, кг; c = 565,2 Дж/(кг·К) — удельная теплоемкость окатыша; λ — коэффициент теплопроводности нагретого воздуха, Вт/(м·К); t₀ — температура поверхности окатыша, °С; t_n — начальная температура окатыша перед опытом, °С.

Так как экспериментально определить температуру поверхности окатыша весьма затруднительно, было предположено, что она нагревается до температуры воздуха во времени τ линейно:

$$t_0 = (t_r/\tau_n)\tau. \quad (7)$$

Таблица 2

Теоретические (Π₁) и экспериментальные (Π₂) значения потока кислорода на поверхности окатышей

t _p , °С	q · 10 ⁵ , м ³ /с	a, м/с	D · 10 ⁴ , м ² /с	d · 10 ² , м	Re	Nu	S · 10 ⁻⁴ , м ²	C _{O₂} , кг/м ³	кг/с	
									Π ₁ · 10 ⁶	Π ₂ · 10 ⁸
450	8,33	0,049	0,720	1,312	105,6	9,09	5,41	0,190	5,04	3,90
	33,30	0,089		1,312	422,5	16,18	5,41		9,15	7,81
500	8,33	0,054	0,800	1,314	101,1	8,94	5,42	0,110	3,22	10,80
	33,30	0,097		1,314	404,5	15,88	5,42		5,78	44,20
600	8,33	0,063	0,965	1,338	93,8	8,68	5,62	0,090	3,19	55,70
	33,30	0,111		1,338	375,5	15,37	5,62		5,61	63,00
700	8,33	0,071	1,130	1,338	85,7	8,39	5,62	0,084	3,35	86,30
	33,30	0,125		1,338	342,6	14,77	5,62		5,90	157,00

Тогда после интегрирования

$$Q_2 = 1/2 h S (t_r - t_n) \tau_n \quad (8)$$

Как уже отмечалось, окисление сульфидов окатыша начинается после достижения им температуры начала окисления, которая зависит от условий тепло- и массопередачи.

Специальными опытами, проведенными на той же установке, но в политермических условиях, при скорости нагрева воздуха 6 град/мин, установлена зависимость t от Re (рис. 3), по которой и определяли температуру начала окисления.

Учитывая, что в процессе нагрева окатыша до температуры начала окисления $Q_1 = Q_2$, можно определить продолжительность нагрева до этой температуры:

$$\tau_n = 2mc(t - t_n) / [hS(t_r - t_n)] \quad (9)$$

Чтобы учесть количество тепла от реакции окисления, допустим, что скорость окисления после достижения окатышем температуры начала окисления на участке его разогрева постоянна.

Тогда

$$Q_3 = V(-\Delta H)(\tau_n - \tau_b) \quad (10)$$

где V — скорость реакции, кг SO_2 /с; $-\Delta H \approx 6657330$ Дж/кг SO_2 — энтальпия реакции окисления.

С учетом уравнений (4), (8), (10) после преобразований получим

$$\tau_n = \frac{crn\{(t_r - t_n) + 2V(-\Delta H)(t - t_n) / [hS(t_r - t_n)]\}}{1/2 h S (t_r - t_n) + V(-\Delta H)} \quad (11)$$

Из рассчитанных значений τ_n и τ_b (табл. 3) следует, что с увеличением расхода воздуха прямо пропорционально уменьшается продолжительность нагрева окатышей. Этим объясняется экс-

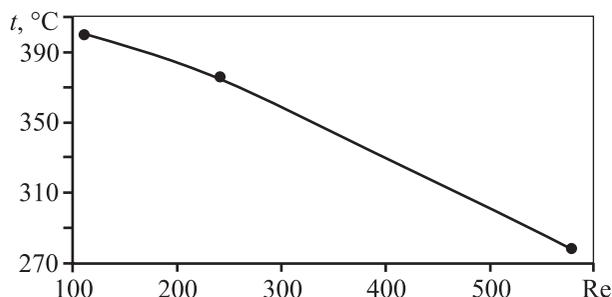


Рис. 3. Зависимость температуры начала окисления окатыша от Re

Таблица 3

Продолжительность нагрева окатыша до температур нагретого воздуха и начала окисления при различном расходе воздуха

$t_r, ^\circ C$	$t, ^\circ C$	τ_b, c	τ_n, c
450	405/325	139/78	155/86
500	405/327	100/44	147/80
600	405/335	120/56	134/72
700	410/342	78/36	114/61

Примечание. В числителе $q = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, в знаменателе — $33,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$.

периментально установленное влияние расхода воздуха на степень десульфуризации в начальный период окисления (см. табл. 1).

Дальнейшую обработку опытных данных проводили путем формально-кинетического анализа с учетом рассчитанных значений τ_n с использованием ряда известных уравнений, выведенных в предположении о различных лимитирующих стадиях процессов [17–19].

Наиболее достоверно кинетические экспериментальные кривые описываются диффузионным уравнением Левеншпиля [20]:

$$1 - 3(1 - e)^{2/3} + 2(1 - e) = K_L \tau \quad (12)$$

где e — степень превращения ($D_s/100$); K_L — константа скорости, 1/с; τ — время, с; коэффициент корреляции составил 0,96–1,0.

Рассчитанную по уравнению (12) константу скорости использовали для расчета энергии активации (E) окисления сульфидного медьсодержащего окатыша по уравнению Аррениуса. Результаты приведены в табл. 4.

В качестве примера на рис. 4 и 5 представлены результаты обработки кинетических кривых окисления окатыша прочностью $\sigma_{сж} = 932,0$ Н при расходе воздуха $33,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$.

При окислении окатышей прочностью 716,1 и 932,0 Н наблюдалось изменение режима окисления. Сравнительно высокое значение энергии активации при температурах ниже $500 \text{ }^\circ C$ дает основание предполагать наличие кинетического или промежуточного режима, в то время как низкое ее значение при более высоких температурах позволяет однозначно утверждать о диффузионном торможении.

Поскольку ранее было показано, что внешняя диффузия не лимитирует суммарный процесс

Таблица 4
Значения энергии активации процесса окисления окатышей

$\sigma_{сж}, Н$	$q \cdot 10^5, м^3/с$	$t, °C$	$E, кДж/моль$
441,5	8,33	450–600	36,6
		450–800	30,5
627,8	8,33	500–700	41,8
		33,30	37,5
716,1	8,33	450–500	337,1
		500–700	33,3
		33,30	196,3
		500–700	34,6
932,0	8,33	450–500	155,1
		500–700	56,6
		33,30	213,8
		500–700	58,8

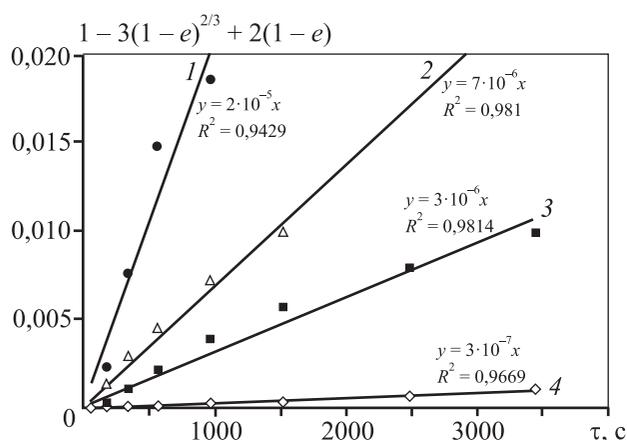


Рис. 4. Результаты обработки экспериментальных данных (см. рис. 2) по уравнению Левеншпиля (12) 1 – $t = 700 °C$, 2 – $600 °C$, 3 – $500 °C$, 4 – $450 °C$

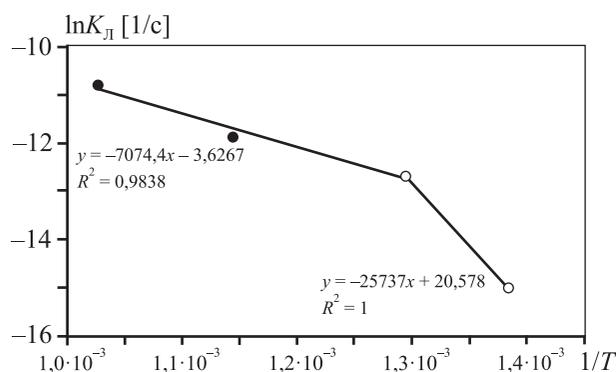


Рис. 5. Результаты обработки данных (см. рис. 4) по уравнению Аррениуса

окисления, то речь может идти только о внутренней диффузии газов через оксидный слой. Это подтверждают данные о влиянии прочности окатышей на десульфуризацию: у менее прочных окатышей оксидная оболочка после окисления покрывается трещинами, что облегчает диффузию кислорода.

Эффективный коэффициент диффузии (D_{ef}), рассчитанный для изотермического участка кинетической кривой ($\tau > 1300 с$, $T = 873 К$) по углу наклона прямой (рис. 6) с использованием уравнения [21]

$$\frac{P_{O_2}}{v} = \frac{RT_{\Gamma}}{4\pi D_{ef} r'_0} \left(\frac{1}{r} - 1 \right) + \frac{RT_{\Gamma}}{4\pi r'_0 a} + \frac{(r_0 - r'_0)RT_{\Gamma}}{4\pi r'_0 D_{ef}}, \quad (13)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода, Па; T_{Γ} – температура потока воздуха, К; v – скорость реакции, моль/с; $R = 8,05 м^3 Па/(моль \cdot К)$ – газовая постоянная; $r = r'/r'_0$, r' – текущее значение радиуса реакционного фронта, м; r'_0 – радиус реакционного фронта в начале изотермического периода, м; r_0 – радиус окатыша, м, составил $D_{ef} = 2,419 \cdot 10^{-7} м^2/с$, что примерно в 400 раз меньше коэффициента диффузии кислорода в смеси $N_2 + SO_2 + O_2$ (см. табл. 2).

Такое расхождение нельзя объяснить только объемной диффузией в порах реагента, потому что при реальной пористости оксидного слоя ~40 % коэффициент извилистости пор должен быть не менее 160, тогда как чаще всего он равен 1,1–3,0 [8, 10].

Диаметр пор, рассчитанный по уравнению [22]

$$\delta_v = 3\Delta / \sqrt{8RT/(\pi M)}, \quad (14)$$

где $R = 8,31 Дж/(моль \cdot К)$, M – молекулярная масса кислорода, оказался равным $2,136 \cdot 10^{-8} м$, что в

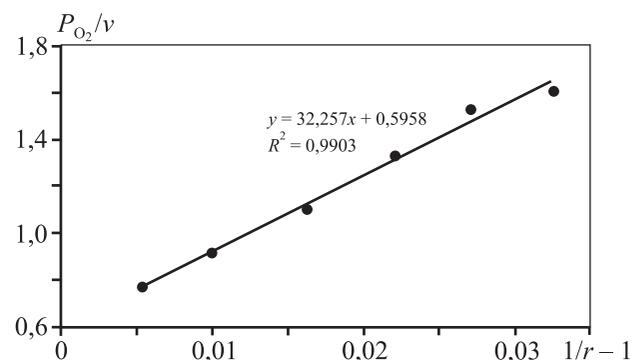


Рис. 6. Результаты обработки изотермического участка кинетической кривой 3 (см. рис. 2) окисления окатыша по уравнению (13)

178 раз больше размера молекулы кислорода, но меньше длины свободного пробега молекул O_2 в смеси $N_2 + SO_2 + O_2$ ($8,2 \cdot 10^{-7}$ м), вычисленной по формулам кинетической теории газов [23, 24]. Это позволяет утверждать, что диффузия осуществляется в режиме Кнудсена.

Выводы

1. С увеличением механической прочности сульфидных окатышей скорость и полнота их окисления снижаются.

2. Положительное влияние повышения расхода окислителя (воздуха) на скорость окисления в условиях отсутствия внешнелиффузионного торможения объясняется уменьшением продолжительности нагрева окатыша.

3. При температурах 450–500 °С и прочности окатышей 716,1 и 932,0 Н значение экспериментальной энергии активации ($E = 155,1 \pm 337,1$ кДж/моль) характерно для кинетического или переходного режима, а при $t = 500 \pm 700$ °С — для диффузионного ($E = 33,3 \pm 57,4$ кДж/моль).

4. Коэффициент эффективной диффузии в порах оксидного слоя, рассчитанный для изотермического участка кинетической кривой при 600 °С, составил $2,419 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Диффузия на указанном участке осуществляется в режиме Кнудсена.

Литература

1. *Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of copper. 5-th ed. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2011.
2. *Скопов Г.В., Гиниятуллин Г.З.* Автогенная шахтная плавка окатанных медных концентратов // Цвет. металлы. 1991. No. 7. С. 13—16.
3. *Скопов Г.В.* Теоретические основы и практика автогенной шахтной плавки сульфидных окатышей и клинкера цинкового производства на обогащенном кислородом дутье: Автореф. дис... докт. техн. наук, Свердловск: УПИ, 1991.
4. *Портов А.Б., Яценко В.Н., Клементьев В.В., Цемехман Л.Ш.* О кинетике окислительного обжига рудных медно-никелевых концентратов в условиях отсутствия внешнелиффузионных торможений // Металлы. 2000. No. 3. С. 21—24.
5. *Utigard T.A., Warczok A., Mroz W., Kowalczyk J.* Oxidation of copper sulphide minerals in suspended state // Proc. Symp. TMS Annu. Meet. (San Diego, Calif., March 1—5. 1992). P. 729—744.
6. *Серебряный Я.Л., Ванюков А.В., Малевский А.Ю.* Определение оптимальных параметров обжига окатышей из медно-никелевых концентратов // Цвет. металлы. 1969. No. 5. С. 38—43.
7. *Боровков В.В., Строителев И.А., Бычов Н.В.* Поведение флюсующих добавок при агломерации медно-никелевых концентратов // Бюлл. Цвет. металлургия. 1978. No. 8. С. 17—21.
8. *Серебряный Я.Л., Панфилов О.А., Зеленский Б.А.* Регулирование степени десульфуризации при обжиге медно-никелевых окатышей // Бюлл. Цвет. металлургия. 1979. No. 22. С. 26—28.
9. *Фролов А.А.* Совершенствование тепловых режимов окускования никелевого сырья на конвейерных машинах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Свердловск: УПИ, 1985.
10. *Бакырджиев П.Н., Грозданов И.С., Докузов И.М.* Потери меди со шлаков при плавке обожженных гранул и негранулированного огарка // Цвет. металлы. 1968. No. 4. С. 42—45.
11. *Hagni R.D., Vierrether C.B., Sohn H.Y.* Process mineralogy of suspended particles from a simulated commercial flash smelter // Metal. Trans. 1988. Vol. 19. No. 1. P. 719—729.
12. *Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro.* Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube // J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap. 1991. Vol. 107. No. 8. P. 29—34.
13. *Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro.* Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube // Met. Rev. MMIJ. 1992. Vol. 8. No. 2. P. 34—53.
14. *Скопов Г.В., Перепелицин В.А.* О пространственном разделении соединений меди и железа при окислении сульфидных окатышей // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1991. No. 4. С. 31—37.
15. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
16. *Hills A.W.* Rol of heat and masstransfer in gas-solid reactions involving two masstransfer in process metallurgy. London: Inst. Mining and Metallurgy, 1967. P. 39—77.
17. *Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1970.
18. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
19. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
20. *Левеншиль О.* Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969.
21. *Ramakrishna Rao V.V.N.S., Abraham K.P.* Kinetics of oxidation of copper sulfide // Metal. Trans. 1971. Vol. 2. No. 9. P. 2463—2470.

22. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
23. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 3-rd ed. McGraw—Hill Book Company, 1977.

References

1. Schlesinger M.E., King M.J., Sole K.C., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. 5-th ed. Oxford: Elsevier Sci. Ltd., 2011.
2. Skopov G.V., Giniyatullin G.Z. Avtogenная shakhtnaya plavka okatannykh mednykh kontsentratoV [Autogenous shaft smelting of rounded copper concentrates]. *Tsvet. metall.* 1991. No. 7. P. 13—16.
3. Skopov G.V. Teoreticheskie osnovy i praktika avtogennoi shakhtnoi plavki sul'fidnykh okatyshei i klinkera tsinkovogo proizvodstva na obogashchennom kislorodom dut'e [Theoretical bases and practice autogenous shaft smelting of sulphide pellets and zinc clinker production by blowing oxygen-enriched]: Abstr. Diss. PhD. Sverdlovsk: UPI, 1991.
4. Portov A.B., Yatsenko V.N., Klement'ev V.V., Tsemekhman L.Sh. O kinetike okislitel'nogo obzhiga rudnykh medno-nikelevykh kontsentratoV v usloviyakh otsutstviya vneshnediffuzionnykh tormozhenii [Kinetics of oxidative roasting of ore copper-nickel concentrates in the absence of external diffusion braking]. *Metally.* 2000. No. 3. P. 21—24.
5. Utigard T.A., Warczok A., Mroz W., Kowalczyk J. Oxidation of copper sulphide minerals in suspended state. *Proc. Symp. TMS Annu. Meet.* (San Diego, Calif., March 1—5. 1992). P. 729—744.
6. Serebryanyi Ya.L., Vanyukov A.V., Malevskii A.Yu. Opredelenie optimal'nykh parametroV obzhiga okatyshei iz medno-nikelevykh kontsentratoV [Determination of optimal pellet roasting parameters from copper-nickel concentrates]. *Tsvet. metall.* 1969. No. 5. P. 38—43.
7. Borovkov V.V., Stroitelev I.A., Bychov N.V. Povedeniye flyusuyushchikh dobavok pri aglomeratsii medno-nikelevykh kontsentratoV [The behavior of fluxing additives in the agglomeration of copper-nickel concentrates]. *Bull. Tsvet. metallurgiya.* 1978. No. 8. P. 17—21.
8. Serebryanyi Ya.L., Panfilov O.A., Zelenskii B.A. Regulirovaniye stepeni desul'furizatsii pri obzhige medno-nikelevykh okatyshei [Regulation of the degree of desulphurization during roasting of copper-nickel pellets]. *Bull. Tsvet. metallurgiya.* 1979. No. 22. P. 26—28.
9. Frolov A.A. Sovershenstvovaniye teplovykh rezhimov okuskovaniya nikelovogo syr'ya na konveyernykh mashinakh [Improvement of heat regimes of agglomeration of nickel raw materials on conveyor machines]: Abstr. Diss. of PhD. Sverdlovsk: UPI, 1985.
10. Bakyrdzhiyev P.N., Grozdanov I.S., Dokuzov I.M. Poteri medi so shlakov pri plavke obozhzhennykh granul i negranulirovannogo ogarka [Loss of copper from slags during melting of calcined granules and non-granulated cinder]. *Tsvet. metall.* 1968. No. 4. P. 42—45.
11. Hagni R.D., Vierrether C.B., Sohn H.Y. Process mineralogy of suspended particles from a simulated commercial flash smelter. *Metal. Trans.* 1988. Vol. 19. No. 1. P. 719—729.
12. Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro. Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube. *J. Mining and Mater. Process. Inst. Jap.* 1991. Vol. 107. No. 8. P. 29—34.
13. Sohn Hosang, Kumazawa Hiroyuki, Fukunaka Yasuhiro, Asaki Zenjiro. Non-isothermal oxidation of copper concentrate particles falling in a vertical tube. *Met. Rev. MMIJ.* 1992. Vol. 8. No. 2. P. 34—53.
14. Skopov G.V., Perepelitsin V.A. O prostranstvennom razdelenii soyedineniy medi i zheleza pri okislenii sul'fidnykh okatyshey [On the spatial separation of copper and iron compounds in the oxidation of sulphide pellets]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 1991. No. 4. P. 31—37.
15. Frank-Kamenetskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v khimicheskoy kinetike [Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Moscow: Nauka, 1967.
16. Hills A.W. Rol of heat and masstransfer in gas-solid reactions involving two masstransfer in process metallurgy. London: Inst. Mining and Metallurgy, 1967. P. 39—77.
17. Budnikov P.P., Gistling A.M. Reaktsii v smesyakh tverdykh veshchestv [Reactions in mixtures of solids.]. Moscow: Stroyizdat, 1970.
18. Del'mon B. Kinetika geterogennykh reaktsiy [Kinetics of heterogeneous reactions]. Moscow: Mir, 1972.
19. Barre P. Kinetika geterogennykh protsessov [Kinetics of heterogeneous processes]. Moscow: Mir, 1976.
20. Levenshpil' O. Inzhenernoye oformleniye khimicheskikh protsessov [Engineering design of chemical processes]. Moscow: Khimiya, 1969.
21. Ramakrishna Rao V.V.N.S., Abraham K.P. Kinetics of oxidation of copper sulfide. *Metall. Trans.* 1971. Vol. 2. No. 9. P. 2463—2470.
22. Kel'tsev N.V. Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow: Khimiya, 1984.
23. Bretshnayder S. Svoystva gazov i zhidkostey [The properties of gases and liquids]. Moscow-Leningrad: Khimiya, 1966.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 3-rd ed. McGraw—Hill Book Company, 1977.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ ОТХОДОВ

© 2018 г. **З.М. Ахметвалиева, Н.А. Куленова, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, Е.Л. Фокина**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ)

им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Уральский федеральный университет (УрФУ)

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

Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ)

Статья поступила в редакцию 13.08.17 г., подписана в печать 06.09.17 г.

Приведены результаты исследования влияния предварительной термической обработки измельченных электронных отходов при температуре 450 °С на степень извлечения меди при последующем выщелачивании материала растворами азотной кислоты. В качестве объектов исследования были выбраны отходы электронной промышленности, в частности автомобильные микросхемы и компьютерные печатные платы. Экспериментальным путем выявлено, что доля органической фазы в их составе колеблется в пределах 20–25 % от массы измельченного сырья. По результатам термогравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализов установлено, что максимальная степень удаления органики и образование оксидных форм металлов наблюдаются в интервале температур 400–450 °С. Получена математическая модель процесса выщелачивания меди из электронных отходов растворами HNO₃. Найдены оптимальные параметры проведения процесса: температура в системе 75 °С, продолжительность выщелачивания 150 мин, концентрация кислоты 4 М, обеспечивающие максимальное извлечение меди в раствор (98 %). Проведен сравнительный анализ процессов выщелачивания двух типов сырья (после термической обработки и без таковой). Экспериментально подтверждено, что для сырья после предварительного отжига наблюдается более полное выщелачивание меди из электронных отходов растворами азотной кислоты меньшей концентрации по сравнению с образцами без термической обработки. Доказано, что последняя обуславливает фазовые изменения в составе исследуемого объекта, а именно переход металлов в их оксидные формы, что положительно влияет на степень извлечения меди из электронных отходов при последующем азотно-кислом выщелачивании.

Ключевые слова: комплексный термический анализ, термическая обработка, электронные отходы, печатные платы, медь, выщелачивание, азотная кислота.

Ахметвалиева З.М. – докторант ВКГТУ (070010, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19).
E-mail: zakhmetyali@gmail.com.

Куленова Н.А. – канд. техн. наук, проф., зав. научно-производственным комплексом «Металлургия» ВКГТУ.
E-mail: 3007kulenova53@gmail.com.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17, оф. С-108). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Анисимова О.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ.
E-mail: osanis@mail.ru.

Фокина Е.Л. – вед. инженер Института наук о Земле СПбГУ (199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9). E-mail: albite@yandex.ru.

Для цитирования: Ахметвалиева З.М., Куленова Н.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Фокина Е.Л. Влияние термической обработки на извлечение меди из электронных отходов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 21–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-21-27.

Akhmetvaliyeva Z.M., Kulenova N.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Fokina E.L.

Thermal treatment influence on copper extraction from electronic waste

The paper provides the results of studying the influence of preliminary thermal treatment of crushed electronic waste at a temperature of 450 °С on the copper extraction degree during subsequent material leaching by nitric acid solutions. Electronic industry waste, in particular automobile microcircuits and computer printed circuit boards, was chosen as a research object. It was experimentally determined that the percentage of the organic phase in the research object composition varies within 20–25 % of the crushed raw material mass. The results of thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray fluorescence analysis (XRF) show that the maximum degree of organic removal and formation of metal oxides are observed in a temperature range of 400–450 °С. A mathematical model of copper leaching from electronic waste by HNO₃ solutions was obtained. The optimum parameters for the process were found –

the temperature in the system is 75 °C; leaching duration is 150 min; acid concentration is 4 M with a maximum copper extraction to the solution of 98 %. A comparative analysis of leaching processes for two types of materials (after thermal treatment and without it) was carried out. It was experimentally confirmed that copper leaching from electronic waste by nitric acid solutions with lower concentrations is more complete for materials after preliminary thermal treatment as compared to raw material leaching without thermal treatment. It was proved that preliminary thermal treatment leads to phase changes in the composition of the research object, namely, the transition of metals to their oxide forms, which positively affects the degree of copper extraction from electronic waste at subsequent nitric acid leaching.

Keywords: complex thermal analysis, thermal treatment, electronic waste, printed circuit boards, copper, leaching, nitric acid.

Akhmetvaliyeva Z.M. – PhD candidate, East Kazakhstan State Technical University (EKSTU) (070010, Republic Kazakhstan, Ust'-Kamenogorsk city, Serikbayev str., 19). E-mail: zakhmetyali@gmail.com.

Kulnova N.A. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Head of research and production complex «Metallurgy», EKSTU. E-mail: 3007kulnova53@gmail.com.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 17, off. C-108). E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Anisimova O.S. – Cand. Sci. (Tech.), Docent, Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

Fokina E.L. – Senior engineer, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University (199034, Russia, Saint Petersburg, University embankment, 7-9). E-mail: albite@yandex.ru.

Citation: *Akhmetvaliyeva Z.M., Kulnova N.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S., Fokina E.L.* Vliyaniye termicheskoi obrabotki na izvlecheniye medi iz elektronnykh otkhodov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 21–27.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-21-27.

Введение

Отходы электронной промышленности, или электронные отходы (ЭО), по своему химическому составу являются очень привлекательным источником сырья для получения цветных, благородных и редких металлов. В зависимости от типа устройства, по данным [1–3], в них содержится 20–50 мас.% меди и других ценных компонентов, включая свинец, олово, цинк, алюминий, серебро, золото, платину, палладий и др.

Учитывая массу ежегодно образующихся ЭО (приблизительно от 20 до 50 млн т/год во всем мире [4]), металлургическая переработка такого типа сырья в промышленном масштабе может отличаться высокой рентабельностью производства.

Известны различные способы переработки ЭО, которые в большинстве основаны на комбинировании пирометаллургических, гидрометаллургических и электрометаллургических технологий [1, 5–9] и ориентированы на извлечение благородных металлов (БМ) [10–16]. Однако в связи с миниатюризацией электронных блоков наблюдается резкое снижение распределения БМ в современных выпускаемых приборах, что бросает вызов традиционным методам переработки отходов электронной промышленности.

Известно, что гидрометаллургические процессы переработки ЭО осуществляются с применением различных кислот — серной, азотной, соляной и их смесей [17–19], и характеризуются высокой

степенью извлечения целевых компонентов (меди, цинка, свинца и благородных металлов), гибким режимом работы и возможностью применения в небольших масштабах. Перечисленные факторы делают их более экономически стабильными методами с целью переработки широкого спектра отходов электронной промышленности, в том числе низкосортных. Тем не менее в промышленном масштабе нет действующей технологии переработки ЭО, полностью основанной на гидрометаллургических процессах.

Целью данной работы было изучение процесса выщелачивания меди растворами азотной кислоты из электронных отходов, активированных термической обработкой.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись электронные отходы в виде автомобильных микросхем и компьютерных печатных плат. На рис. 1 представлена схема проведения экспериментов, включающая предварительную термическую обработку (ТО) исходного материала и азотно-кислотное выщелачивание.

Исходный материал измельчали в две стадии с использованием передвижного режущего станка для дробления пластика Scutter SA-22 от компании «Stolz Co. Ltd.» (крупность частиц на выходе

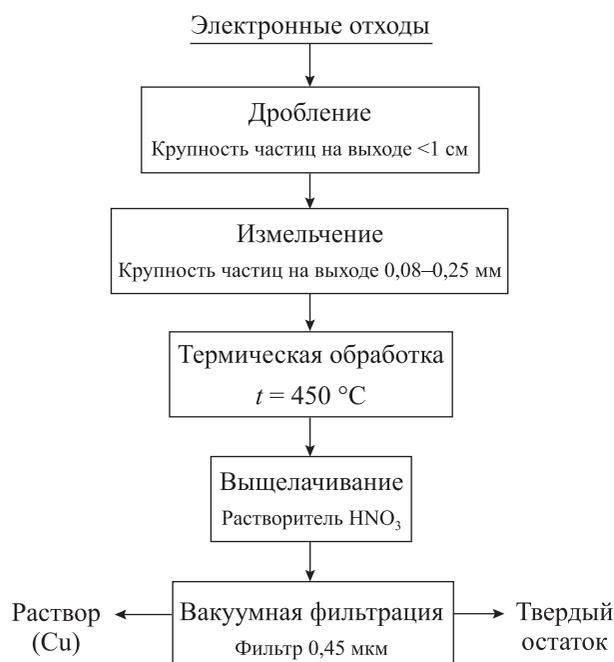


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по переработке электронных отходов

$d \leq 1$ см) и вибрационной дисковой мельницы Herzog HSM. Гравитационный анализ объекта исследования после измельчения показал, что основная доля фракций (~75 %) имела крупность +0,08–0,25 мм.

Химический состав изучаемого материала определяли на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-OES. Содержание основных металлов составило, мас. %: Cu — 32,87, Pb — 2,05, Zn — 2,44, Sn — 3,55, Ag — 1400 г/т, Au — 5,1 г/т.

С целью качественной идентификации фаз в исследуемом материале и полуколичественных оценок по фазовому анализу проводили рентгеновский дифракционный анализ на оборудовании PANalytical X'Pert PRO при $\theta = 5^\circ \div 70^\circ$ для определения металлических фаз и на приборе Ultima IV XRD Rigaku при $\theta = 28^\circ$ для выявления органических составляющих. Установлено наличие α -полипропилена, полипропилена, а также металлических фаз меди, свинца, цинка, олова и др.

Комплексное термическое исследование, включающее дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), проводили для изучения потерь массы и фазовых переходов с изменением температуры от 25 до 1000 °С в атмосфере воздуха на синхронном термическом анализаторе Mettler Toledo. Масса на-

вески составляла 18,842 мг (с учетом массы тигля 458,070 мг), скорость нагрева — 10 град/мин. Следует отметить, что данных по термическому анализу такого типа материалов в научной литературе не обнаружено.

Для получения зависимости изменения массы объекта исследования с ростом температуры и установления оптимальной температуры ТО проводили лабораторные испытания по прокаливанию исходного материала в интервале температур 25–700 °С в лабораторной муфельной печи SNOL 7,2/1100. Время выдержки в печи было определено по скорости окисления органических компонентов, исходя из результатов ДСК, и составило 1 ч. После удаления органических компонентов методом термической обработки образец подвергали выщелачиванию растворами азотной кислоты. Выбор кислоты-растворителя обусловлен составом объекта исследования. Присутствие 2,05 мас. % Pb исключает применение серной кислоты, так как твердая фаза малорастворимого продукта (сульфата свинца), образующаяся на поверхности растворяющихся частиц, негативно повлияла бы как на скорость выщелачивания (внутридиффузионное торможение), так и на глубину извлечения основных компонентов.

Выщелачивание осуществляли в термостойких фторопластовых стаканах емкостью 500 мл, установленных в водяную баню с автоматическим регулятором температуры. Для перемешивания использовали электроприводное лабораторное устройство IKA RW 16 basic. После установления заданной температуры в раствор азотной кислоты помещали навеску исследуемого материала.

Пульпу после проведения экспериментов разделяли на твердые остатки и растворы на системе вакуумной фильтрации (размер пор 0,45 мкм). Твердые остатки после 3-кратной промывки дистиллированной водой сушили в сушильном шкафу при температуре 100–110 °С до постоянной массы и анализировали химический состав на массспектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS.

Результаты и их обсуждение

По результатам комплексного термического анализа исследуемого образца на кривой ДСК наблюдается значительный экзотермический эффект в интервале $t = 400 \div 450$ °С (рис. 2). Согласно данным рентгеновского дифракционного анали-

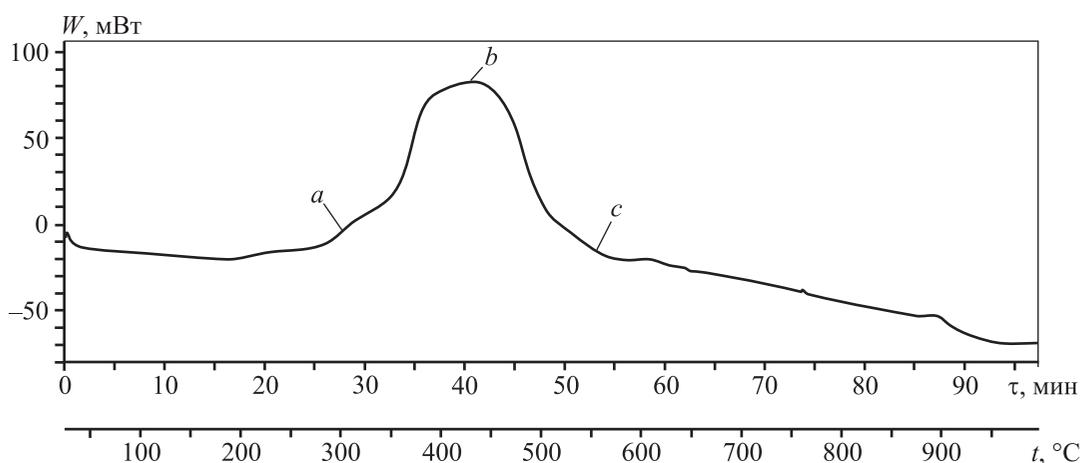


Рис. 2. Результаты ДСК исходной пробы: характер изменения количества высвободившейся энергии в зависимости от роста температуры со временем

a, b и c – начало, пик и окончание экзоэффекта соответственно

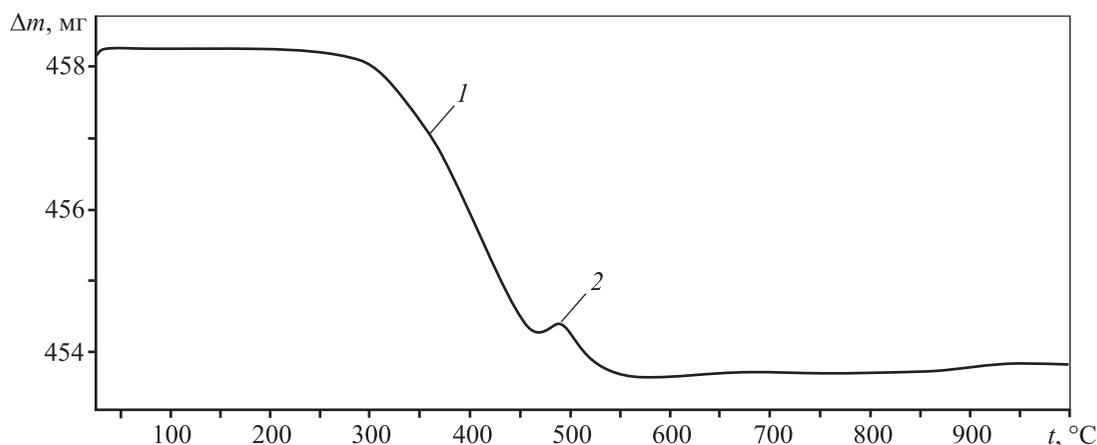


Рис. 3. Результаты ТГА исходной пробы: кривая зависимости изменения массы от температуры

1 – процесс выгорания органики (потери массы); *2* – пик фазового перехода, окисление Cu_2O

за он может быть связан с выделением большого количества тепла за счет выгорания органических компонентов (полипропилена и α -полипропилена). В то же время в области этих температур на кривой ТГА наблюдается образование небольшого пика, который с учетом химического состава (~33 мас.% Cu) свидетельствует об окислении монооксида меди (рис. 3). Последний, как и металлическая медь, входит в состав печатных плат в связи с обязательной металлизацией при их производстве.

Экспериментальным путем было установлено, что доля органической фазы в составе объекта исследования колеблется в пределах 20–25 % от массы измельченных электронных отходов. Максимальная степень удаления органики наблюдается в интервале $t = 400 \div 450$ °С. Результаты проведен-

ных экспериментальных исследований согласуются с данными ТГА исходной пробы (рис. 4).

Фазовый анализ объекта исследования после проведения термической обработки при $t = 450$ °С показал присутствие оксидных фаз меди. Содержание металлов по данным рентгенофлуоресцентного анализа составило, мас. %: Cu – 41, Pb – 2,56, Zn – 3, Ag – 1750 г/т, Au – 12,5 г/т.

Серию экспериментов по азотно-кислородному выщелачиванию измельченных электронных отходов согласно схеме эксперимента (см. рис. 1) проводили методом трехфакторного эксперимента, предложенного Р. Фишером [20]. Изменяющимися параметрами выбраны продолжительность выщелачивания $X_1 = 30 \div 180$ мин, температура $X_2 = 25 \div 75$ °С и концентрация азотной кислоты $X_3 = 0,5 \div 4,0$ М, а постоянными – отношение Ж : Т = 10 : 1

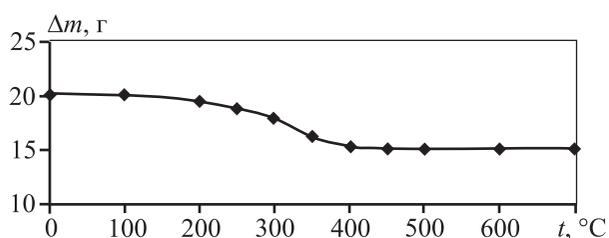


Рис. 4. Результаты ТГА исходной пробы: кривая изменения массы исследуемого образца электронных отходов в зависимости от роста температуры

и скорость механического перемешивания 500 об/мин. Функцией отклика (y) являлась степень извлечения меди в раствор (ϵ_{Cu} , %). Результаты приведены в табл. 1.

Для получения уравнения регрессии, т.е. математической модели эксперимента по азотно-кислородному выщелачиванию меди, при факторах X_1 – X_3 по формуле

$$B = \sum X_{ij} y_i / N,$$

где j — число факторов; i — число опытов; X — кодированное значение фактора (+1 или –1, см. табл. 1); y — опытное значение отклика; N — количество опытов в матрице, рассчитали коэффициенты B модели (табл. 2).

Таблица 1
Матрица трехфакторного эксперимента по азотно-кислородному выщелачиванию меди

План						Отклик
X_1	τ , мин	X_2	t , °C	X_3	C_{HNO_3} , М	ϵ_{Cu} , %
– 1	30	– 1	25	– 1	0,5	9,84
+ 1	180	– 1	25	– 1	0,5	11,20
– 1	30	+ 1	75	– 1	0,5	24,75
+ 1	180	+ 1	75	– 1	0,5	36,04
– 1	30	– 1	25	+ 1	4	51,23
+ 1	180	– 1	25	+ 1	4	68,16
– 1	30	+ 1	75	+ 1	4	91,64
+ 1	180	+ 1	75	+ 1	4	98,02

Таблица 2
Рассчитанные коэффициенты модели

B_0	B_1	B_2	B_3	B_{12}	B_{13}	B_{23}	B_{123}
48,854	4,796	13,546	28,354	0,104	1,296	4,046	–2,396

Математическая модель эксперимента по выщелачиванию меди растворами азотной кислоты с учетом влияния всех входных факторов (времени, температуры и концентрации реагента), а также их взаимодействия имеет следующий вид:

$$y = 48,854 + 4,796X_1 + 13,546X_2 + 28,354X_3 + 0,104X_1X_2 - 1,296X_1X_3 + 4,046X_2X_3 - 2,396X_1X_2X_3.$$

Расчетный критерий Фишера для матрицы экспериментов составил $F = 17,85$, а его табличное значение для заданного количества опытов в матрице ($N = 8$) и числа входных факторов ($j = 3$) равно $F_{табл} = 6,59$ [21, 22]. Поскольку $F > F_{табл}$, следовательно, найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна.

С помощью полученной математической модели были определены оптимальные параметры процесса азотно-кислородного выщелачивания меди: продолжительность процесса 150 мин, температура 75 °C и концентрация кислоты 4 М. При этом извлечение меди в раствор достигает ~98 %. Экспериментальное значение ϵ_{Cu} при указанных условиях составляет 97,85 %, т.е. практически совпадает с расчетными данными, полученными по математической модели.

Хотелось бы отметить, что фазовые изменения в составе объекта исследования, а именно, переход соединений меди в оксидные формы в ходе предварительной термической обработки, могут оказывать положительное влияние на последующее выщелачивание меди из электронных отходов. Для подтверждения этого предположения был проведен сравнительный анализ зависимости извлечения меди от концентрации HNO_3 для двух типов сырья — активированного термической обработкой и без предварительной ТО при выбранных оптимальных параметрах: $t = 75$ °C и $\tau = 150$ мин (рис. 5). Представленные графики зависимостей имеют S-образный характер. При этом наблюдается, что при низких концентрациях HNO_3 извлечение меди из сырья без ТО достигает только 20 %, в то время как степень извлечения меди из активированного сырья уже при $C_{HNO_3} = 2$ М поднимается до 40 %.

В целом анализ зависимости выщелачивания меди из электронных отходов без предварительной ТО показал, что для эффективного извлечения меди необходимы высококонцентрированные растворы HNO_3 . Процесс активного взаимодей-

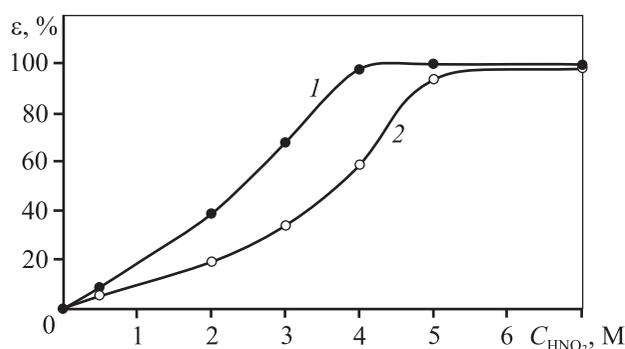


Рис. 5. Зависимости извлечения меди в раствор от концентрации азотной кислоты для двух типов измельченных электронных отходов
1 – материал после предварительной термической обработки,
2 – без ее использования

ствия частиц меди с кислотой начинается при ее концентрациях 4–5 М и стабилизируется при 6 М. Наряду с этим при выщелачивании ЭО, активированных термической обработкой, интенсивное взаимодействие частиц меди с азотной кислотой отмечается уже при ее концентрациях 3,0–3,5 М, далее при достижении максимального извлечения ~98 % кривая выходит на плато (см. рис. 5).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что интенсивное выщелачивание меди из электронных отходов, активированных термической обработкой, происходит при применении менее концентрированных растворов азотной кислоты. Благодаря предварительной ТО происходят фазовые изменения в составе объекта исследования, а именно, переход металлов в их оксидные формы, что положительно влияет на степень извлечения меди из электронных отходов при последующем кислотном выщелачивании.

Медьсодержащие растворы после стадии выщелачивания далее могут быть направлены на переработку известными способами, например цементацией, электролизом или экстракцией, для получения меди и попутно – серебросодержащих промышленных продуктов.

Заключение

Рассмотрен способ переработки электронных отходов, включающий предварительное измельчение и термическую обработку с последующим выщелачиванием в растворах азотной кислоты. Впервые приведены данные по комплексному термическому анализу измельченных ЭО. Установлено, что содержание органической фазы в со-

ставе объекта исследования колеблется в пределах 20–25 % от массы измельченных ЭО. Максимальная степень удаления органики и образование оксидных форм металлов наблюдается в интервале температур 400–450 °С. Получена математическая модель процесса выщелачивания ЭО азотной кислотой, с помощью которой найдены оптимальные параметры проведения процесса с максимальным извлечением меди в раствор 98 %. Экспериментально подтверждено положительное влияние термической обработки на процесс выщелачивания меди из электронных отходов.

Литература/References

1. Park Y.J., Fray D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 2009. No. 164. P. 1152–1158.
2. Shamsuddin M. Metal recovery from scrap and waste. *J. Metals.* 1986. No. 38. P. 24–31.
3. Cui J., Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 2008. No. 158. P. 228–256.
4. Wong M.H., Wu S.C., Deng W.J., Yu X.Z., Luo Q., Leung A.O.W., Wong C.S.C., Luksemburg A.S., Wong A.S. Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic waste recycling. *J. Environ Pollut.* 2007. No. 149. P. 131–140.
5. Veit H.M., Bernardes A.M., Ferreira J.Z., Tenório J.A., de Fraga Malfatti C. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.* 2006. No. 137. P. 1704–1709.
6. Anindya A. Minor elements distribution during the smelting of WEEE with copper scrap: PhD Thesis. Australia, Melbourne: RMIT University, 2012.
7. Dhawan N., Kumar M., Kumar V., Wadhwa M. Recovery of metals from electronic scrap by hydrometallurgical route. In: *Proc. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS)* (Cancun, Mexico, 12–15 October 2008). P. 693–698.
8. Dhawan N., Kumar V., Kumar M. Recovery of metals from electronic scrap by hydrometallurgical route. In: *Extraction and Processing Division (EPD) Congress: The Minerals, Metals and Materials Society.* USA, Warrendale, 2009. P. 1107–1109.
9. Delfini M., Ferrini M., Manni A., Massacci P., Piga L., Scoppettuolo A. Optimization of precious metal recovery from waste electrical and electronic equipment boards. *J. Environ. Prot.* 2011. No. 2. P. 675–682.
10. Hagelüken C. Recycling of electronic scrap at Umicore's

- integrated metals smelter and refinery. *World Metall. — Erzmetall*. 2006. No. 59. P. 152—161.
11. *Lehner T.* Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Ronnskar smelter. In: *IEEE Int. Symp. on Electronics and Environment*. 1998. P. 42—47.
 12. *Park Y.J., Fray D.J.* Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 2009. No. 164. P. 1152—1158.
 13. *Sheng P.P., Etsell T.H.* Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Manage. Res.* 2007. No. 25. P. 380—383.
 14. *Quinet P., Proost J., Van Lierde A.* Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Miner. Metall. Process.* 2005. No. 22. P. 17—22.
 15. *Kulandaisamy S., Prabhakar Rethinaraj J., Adaikkalam P., Srinivasan G.N., Raghavan M.* The aqueous recovery of gold from electronic scrap. *JOM*. 2003. No. 55. P. 35—37.
 16. *Macaskie L.E., Creamer N.J., Essa A.M.M., Brown N.L.* A new approach for the recovery of precious metals from solution and from leachates derived from electronic scrap. *Biotechnol. Bioeng.* 2003. No. 96. P. 631—639.
 17. *Моисеева Н.Г.* Исследование и разработка технологии комплексной переработки отходов электронной промышленности: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва: МИСиС, 1997; *Moiseeva N.G.* Issledovanie i razrabotka tekhnologii kompleksnoi pererabotki otkhodov elektronnoi promyshlennosti [Research and development of technology of the complex waste processing of the electronic industry]: Abstr. Diss. of Cand. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 1997.
 18. *Лолейт С.И.* Разработка экологически чистых технологий комплексного извлечения благородных и цветных металлов из электронного лома: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2010; *Loleit S.I.* Razrabotka ekologicheski chistykh tekhnologii kompleksnogo izvlecheniya blagorodnykh i tsvetnykh metallov iz elektronnoho loma [Development of environmentally friendly technologies of complex extraction of precious and non-ferrous metals from the electronic scrap]: Abstr. Diss. of Dr. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 2010.
 19. *Колмакова А.А.* Физико-химические закономерности процессов вскрытия электронного лома, содержащего благородные металлы смесью азотной и серной кислот: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004; *Kolmakova A.A.* Fiziko-khimicheskie zakonomernosti protsessov vskrytiya elektronnoho loma, soderzhashchego blagorodnye metally smes'yu azotnoi i sernoi kislot [Physicochemical regularities of the electronic scrap processing containing noble metals by a mixture of nitric and sulfuric acids]: Abstr. Diss. of Cand. Sci. (Eng.). Krasnoyarsk: State University of Non-ferrous metals and gold, 2004.
 20. *Fisher R.A.* The Design of experiments. New York: Hafner publishing company, 1971.
 21. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высш. школа, 1972; *Gmurman V.E.* Teoriya veroyatnostei i matematicheskaya statistika [Theory of probability and mathematical statistics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1972.
 22. *Горский В.Г., Адлер Ю.П.* Планирование промышленных экспериментов. М.: Metallurgia, 1974; *Gorskii V.G., Adler Yu.P.* Planirovanie promyshlennykh eksperimentov [Planning of industrial experiments]. Moscow: Metallurgiya, 1974.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЫШЬЯКА ИЗ АНТИМОНАТНОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2018 г. А.Ж. Терликбаева, А.О. Сыдыков, Ф.А. Бердикулова, Е.А. Мазулевский

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»
(РГП «НЦ КПМС РК»), г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 01.06.17 г., доработана 03.11.17 г., подписана в печать 13.11.17 г.

Представлен разработанный авторами способ получения черновой сурьмы с низким содержанием мышьяка из антимонатного концентрата, содержащего 47,77 % Sb и 0,17 % As. Основу концентрата составляет гексагидроксоантимонат натрия, или минерал мопунгит. При восстановлении концентрата коксом по традиционной технологии получена черновая сурьма с повышенным содержанием мышьяка – 0,34 %. Для его снижения в черновом металле до 0,1 % и исключения отдельной стадии рафинирования сурьмы от мышьяка предложена восстановительная плавка в присутствии плюмбита натрия или оксида свинца, в результате которой получена черновая сурьма с содержанием мышьяка 0,07–0,1 %. Процесс восстановительной плавки антимонатного концентрата на черновую сурьму проводился в печи с силитовыми нагревателями в алундовых тиглях с навесками шихты 100–150 г. Содержание основного металла и примесей в черновой сурьме определялось химическим и атомно-абсорбционным способами. Форма нахождения мышьяка в концентрате оценивалась рентгенофазовым анализом с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, β -фильтр). Показано концентрирование мышьяка в шлаковой фазе в виде диарсената свинца $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Проведены термогравиметрические исследования процесса восстановительной плавки шихты, состоящей из антимонатного концентрата, оксида свинца и кокса, в результате которых установлено, что процесс образования металлической сурьмы протекает в интервале температур 445–950 °С.

Ключевые слова: антимонатный концентрат, восстановительная плавка, оксид свинца, плюмбит натрия, черновой металл, шлак, содержание мышьяка.

Терликбаева А.Ж. – докт. техн. наук, 1-й зам. генерального директора РГП «НЦ КПМС РК» (050036, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). E-mail: alma_terlikbaeva@mail.ru.

Сыдыков А.О. – докт. техн. наук, директор департамента научных исследований РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: depart-science@mail.ru.

Бердикулова Ф.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник отдела НИОКР РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Мазулевский Е.А. – канд. хим. наук, зав. лабораторией чистых химических веществ РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: depart-science@mail.ru.

Для цитирования: Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Бердикулова Ф.А., Мазулевский Е.А. Получение металлической сурьмы с низким содержанием мышьяка из антимонатного концентрата // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-28-33.

Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Berdikulova F.A., Mazulevsky E.A.

Producing metallic antimony with the low arsenic content from antimony concentrate

The paper provides the method developed by the authors to produce low-arsenic crude antimony from the antimony concentrate containing 47,77 of Sb and 0,17 % of As. The basis of the concentrate is sodium hexahydroxoantimonate or mopungite mineral. Concentrate reduction with coke according to the traditional technology produced crude antimony with a high arsenic content – 0,34 %. To reduce arsenic content in crude metal to 0,1 % and eliminate a separate stage of antimony refining from arsenic, reduction melting is proposed in the presence of sodium plumbite or lead oxide. This allows obtaining crude antimony with an arsenic content of 0,07–0,1 %. The process of antimony concentrate reduction melting on crude antimony was carried out in an oven with silicon carbide heaters in alundum crucibles with charge batches 100–150 g each. The content of base metal and impurities in crude antimony was determined by chemical and atomic absorption methods. The form of arsenic in the concentrate was determined by X-ray phase analysis using the DRON-3 automated diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ radiation, β filter). Arsenic concentration in the slag phase in the form of $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ lead diarsenate is shown. Thermal gravimetric analysis was performed for reduction melting of charge consisting of antimony concentrate, lead oxide and coke and it was found that metal antimony formation occurs in a temperatures range of 445–950 °С.

Keywords: antimony concentrate, reduction melting, lead oxide, sodium plumbite, crude metal, slag, arsenic content.

Terlikbayeva A.Zh. – Dr. Sci. (Tech.), First deputy of general director, National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan (NC CPMRM RK) (050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, Zhandosov str., 67).
E-mail: alma_terlikbaeva@mail.ru.

Sydykov A.O. – Dr. Sci. (Tech.), Director of Department of scientific research, NC CPMRM RK.
E-mail: depart-science@mail.ru.

Berdikulova F.A. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, NC CPMRM RK. E-mail: pheruza_b@mail.ru.

Mazulevsky E.A. – Cand. Sci. (Chem.), Head of Laboratory of pure chemicals, NC CPMRM RK.
E-mail: depart-science@mail.ru.

Citation: Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Berdikulova F.A., Mazulevsky E.A. Poluchenie metallicheskoj sur'my s nizkim soderzhanijem mysh'yaka iz antimonatnogo kontsentrata. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 28–33.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-28-33.

Введение

Исходным сырьем в производстве сурьмы являются сурьмяные концентраты, полученные из сульфидных или смешанных сурьмяных руд. Процесс получения металлической сурьмы предусматривает восстановительную или реакцию плавку сурьмяных концентратов с получением черновой сурьмы и дальнейшим рафинированием ее от примесей [1–4]. Данная технологическая схема работает на предприятиях ведущих производителей сурьмы.

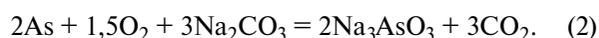
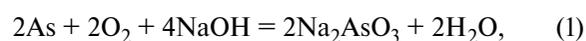
Сурьму также получают гидрометаллургическим способом переработки сырья — выщелачиванием сурьмяных руд и концентратов сульфидно-щелочными растворами [5–7]. В производство сурьмы кроме сульфидных руд вовлекаются различные Sb-содержащие вторичные и техногенные материалы: сплавы, пыли свинцового производства, шлаки гидрометаллургической переработки цинкового сырья и др. [8–11].

Промышленный интерес также может представлять антимонатный концентрат щелочного рафинирования свинца, в котором содержится 40–48 % Sb. Сурьмяной концентрат образуется следующим образом. Жидкий черновой свинец многократно пропускают при температуре 420–450 °С через расплав гидроксида натрия и поваренной соли. В расплав непрерывно в течение процесса загружают натриевую селитру, разлагающуюся с выделением кислорода. Примеси, реагируя с рафинировочными флюсами, образуют плав арсената, станната и антимоната натрия. Его перерабатывают гидрометаллургическим способом с переводом мышьяка и избытка щелочи в раствор, а сурьма концентрируется в нерастворимом остатке — антимонатном концентрате [12], из которого восстановлением можно получить металлическую сурьму. Однако присутствие значительных количеств

мышьяка, олова, свинца и железа в концентрате приводит к загрязнению металлической сурьмы указанными элементами. Для получения металла чистых марок требуется глубокое рафинирование сурьмы от примесей в несколько стадий. При этом на каждой из них возможны потери Sb со шлаком или в возгоны. Для снижения потерь сурьмы и повышения технико-экономических показателей переработки антимонатного концентрата нами предложен способ получения металлической сурьмы с низким содержанием мышьяка, которое в чистых сортах металла обычно допускается до 0,1 %.

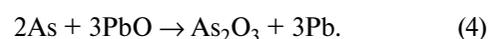
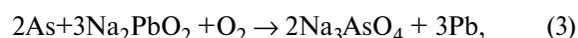
На практике удаление мышьяка из черновой сурьмы осуществляется ее рафинированием расплавом гидроксида натрия и/или карбонатом натрия при контакте с кислородом воздуха после стадии рафинирования от железа.

Гидроксид и карбонат натрия служат растворителем оксидов мышьяка по следующим реакциям:



В данной статье приведены результаты исследования по снижению содержания As до 0,05–0,1 % в черновом металле, исключая отдельные стадии рафинирования черновой сурьмы от мышьяка за счет ее совмещения с процессом восстановительной плавки. При этом плавка концентрата проводится с добавкой плюмбита натрия Na_2PbO_2 или оксида свинца PbO .

Химизм процесса заключается в том, что плюмбит натрия или оксид свинца окисляют мышьяк по реакциям



При этом происходит частичное рафинирование от олова, а оксид мышьяка, арсенат и станнат натрия переходят в шлак. Выбор окисляющего мышьяк реагента обусловлен тем, что он не должен восстанавливаться вплоть до температуры плавления сурьмы (до 630,5 °С). Поэтому для данного способа не годятся, например, калийная или натриевая селитры. Но именно плюмбит или оксид свинца взаимодействуют с находящимся в расплавленной сурьме мышьяком [13]. По закону действующих масс в первую очередь окисляется сурьма, но при выдержке в течение 20–30 мин при 700 °С восстанавливаются оксиды сурьмы и окисляются мышьяк и частично олово.

Методика эксперимента

Исходным сырьем служил антимонатный концентрат, содержащий, мас. %: 47,77 Sb, 0,17 As, 0,68 Pb, 0,47 Sn и 0,21 Fe. Концентрат — остаток от выщелачивания шлаков рафинирования свинца — в основном состоит из гексагидроксиантимоната натрия, или минерала мопунгита (рис. 1).

В качестве флюсов применяли оксид свинца и плюмбит натрия марки «ХЧ», восстановителем был специальный кокс зольностью 12 %.

Эксперименты по восстановительной плавке концентрата проводили в печи с силитовыми нагревателями в алундовых тиглях с навесками шихты по 100–150 г. Измерение температуры осуществляли хромель-алюмелевыми термодарами. Антимонатный концентрат шихтовали с 14–15 % размолотого кокса и с 0,5–3,0 % плюмбита натрия (Na_2PbO_2) или оксида свинца (PbO). Полученную шихту плавил по ранее установленному оптимальному режиму при температуре 900–950 °С в течение 25 мин [14–16]. По окончании плавки шлак и черновую сурьму разливали отдельно с

последующим анализом этих продуктов. Исследование полученных металлов на содержание примесей выполняли в аттестованной лаборатории НЦ КПМС РК на атомно-абсорбционном спектрофотометре 240FS.

Рентгенодифрактометрический анализ проводился на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, β -фильтр) в следующих условиях: $U = 35$ кВ, $I = 20$ мА, съемка с шагом $\theta - 2\theta$, детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм осуществлялась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Термогравиметрический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми: T (температурной), DTA (дифференциальной термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической). Последняя из представленных кривых является производной от TG -функции.

Съемка осуществлялась в воздушной среде в диапазоне температур 20–1000 °С; режим нагревания — динамический ($dT/dt = 10$ град/мин); эталонное вещество — прокаленный Al_2O_3 ; навеска образца — 50 мг.

Чувствительность измерительных систем составляла 250 мкВ (DTA) и 500 мкВ (DTG).

Обсуждение результатов

Результаты исследования влияния расхода плюмбита натрия и оксида свинца на содержание мышьяка в черновом металле, полученном при восстановительной плавке антимонатного концентрата, приведены в таблице. Из ее данных видно, что при плавке антимонатного концентрата без соединений свинца содержание мышьяка в получаемом металле достигает 0,34 %. Добавление в шихту 0,5 % плюмбита натрия или оксида свинца снижает его до 0,188 % и 0,24 % соответственно.

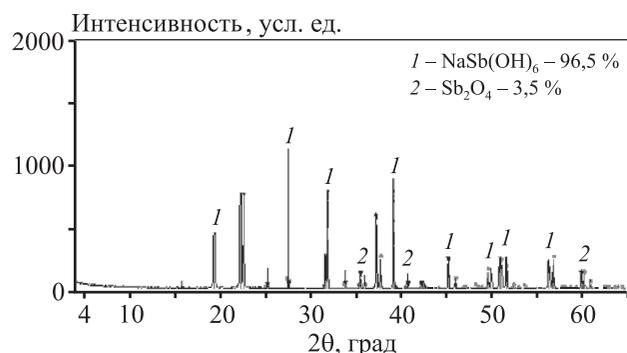


Рис. 1. Дифрактограмма антимонатного концентрата

Влияние расхода пюмбита натрия и оксида свинца на содержание мышьяка в черновой сурьме

№ опыта	Расход флюсов, %		Содержание металлов в сплаве, %		
	Na ₂ PbO ₂	PbO	Sb	As	Pb
1	—	—	96,22	0,34	2,01
2	3,0	—	92,37	0,009	5,79
3	2,0	—	93,72	0,082	4,38
4	1,0	—	95,21	0,148	3,22
5	0,5	—	96,15	0,188	2,16
6	—	3,0	92,20	0,076	6,01
7	—	2,0	93,22	0,141	4,72
8	—	1,0	94,75	0,207	3,42
9	—	0,5	95,70	0,240	2,35

Введение в шихту 2 % Na₂PbO₂ позволяет получить черновой металл с 0,082 % As, и при такой же добавке PbO концентрация As снижается до 0,141 %. В этом случае при рафинировании черновой сурьмы от свинца остальное количество мышьяка удаляется до требуемой величины. Но для гарантированного качества чернового металла необходимо достичь содержания в нем мышьяка не более 0,1 %.

При добавлении в шихту до 3 % Na₂PbO₂ или PbO концентрация свинца в черновой сурьме возрастает до 6 %, однако известные способы ее рафинирования успешно позволяют снизить его содержание до 0,015–0,030 % [17–20].

Повышение количества пюмбита или оксида свинца в шихте более 3 % от массы антимоната натрия ведет к снижению содержания As в черновой сурьме до 0,001 %, однако при этом концентрация Pb в полученном сплаве возрастает более 6 %, что затрудняет его дальнейшее рафинирование.

Результаты экспериментальных работ по восстановительной плавке антимонатного концентрата в присутствии соединений свинца показали возможность производства черновой сурьмы с низким содержанием мышьяка. Рентгенофазовый анализ (рис. 2) полученных шлаков показал, что основу шлака составляет карбонат натрия, а мышьяк присутствует в основном в виде диарсената свинца (Pb₂As₂O₇).

По результатам фазового анализа можно предположить, что мышьяк образует устойчивое соединение со свинцом, растворяется в расплаве соды и не образует арсенат натрия, как предполагалось выше.

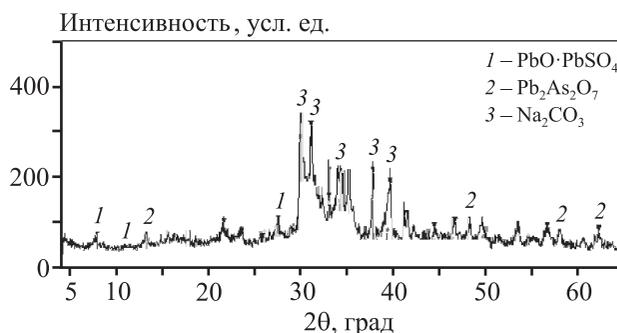


Рис. 2. Дифрактограмма мышьяксодержащего шлака плавки антимонатного концентрата

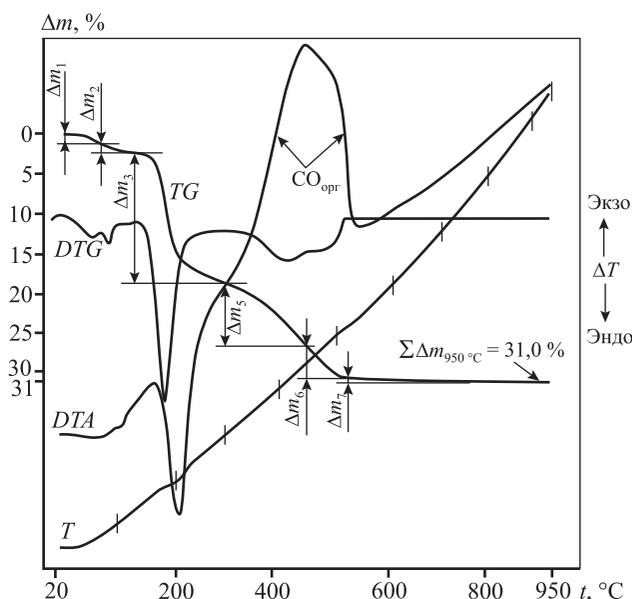


Рис. 3. Дериватограмма образца шихты антимонатного концентрата с коксом и оксидом свинца $P = 200$ мг, $TG - 100$ мг, $DTA - 250$ мкВ, $DTG - 500$ мкВ, $\Delta m_1 = 1,25$ %, $\Delta m_2 = 1,12$ %, $\Delta m_3 = 16,25$ %, $\Delta m_4 = 7,88$ %, $\Delta m_5 = 4,00$ %, $\Delta m_6 = 0,4$ %, $\Delta m_7 = 0,1$ %

Термогравиметрическая характеристика шихты, состоящей из антимонатного концентрата, кокса и оксида свинца, приведенная на рис. 3, показывает, что восстановительная плавка сурьмянистого концентрата протекает через стадию разложения гексагидроксиантимоната натрия с последующим восстановлением метасурьмянокислого натрия до металлической сурьмы. Метасурьмянокислый натрий устойчив при высоких температурах [21, 22], и процесс получения металлической сурьмы протекает прямым восстановлением NaSbO₃. Дегидратация антимонатного концентрата осуществляется в пределах температуры 125–300 °С. При этом рассматриваемая эндотермическая реакция не имеет четко выраженной остановки и плавно перетекает на следующий

этап разложения, регулятором которого служит окисление кокса. В этом диапазоне температур из системы возгоняются летучие компоненты. Полный выброс в атмосферу продуктов восстановительной плавки завершается около 445 °С, где масса испытываемой навески (Δm_3) снижается еще на 7,88 %.

Дальнейшее повышение температуры печи до 950 °С не приводит к каким-либо физико-химическим преобразованиям системы. Убыль массы образца (0,5 %), выявленная в промежутке $t = 445 \div 950$ °С, связана с сублимацией оставшегося продукта обжига. Динамика изменения массы нагреваемого образца до 950 °С и термогравиметрические показания TG -кривой всех химических реакций, прослеживаемых в диапазоне $t = 40 \div 445$ °С, полнее удовлетворяют стехиометрическим данным компонентов смеси и соответствуют их количественным содержаниям в пробе.

Продуктами восстановительной плавки антимонатного концентрата являются черновая сурьма и шлак, где концентрируется мышьяк в виде нерастворимых в воде соединений $Pb_2As_2O_7$ [23]. Основу шлаков восстановительной плавки составляет карбонат натрия. Содержания примесей в шлаках находятся в пределах, мас. %: 0,6—0,7 As, 0,01 Sn, 0,5—1,3 Sb, 4,0—4,5 Pb, 0,17—0,21 Fe. Степень извлечения мышьяка в черновой металл составляет 25—27 %, в шлак — 72—75 %. В возгонах мышьяк не обнаружен. Шлаки можно перерабатывать водным выщелачиванием, при этом мышьяк остается в нерастворимом остатке в малотоксичной форме.

Заключение

В результате восстановительной плавки антимонатного концентрата состава, мас. %: 47,77 Sb, 0,17 As, 0,68 Pb, 0,47 Sn и 0,21Fe, в присутствии плюмбита натрия или оксида свинца получен черновой металл с низким содержанием мышьяка (до 0,07—0,1 %). Рентгенофазовый анализ показал концентрирование мышьяка в шлаковой фазе в виде диарсената свинца $Pb_2As_2O_7$. Основу шлака составляет карбонат натрия. Термогравиметрическое исследование шихты и химический анализ шлаков показали, что плавка антимонатного концентрата протекает прямым восстановлением сурьмянокислого натрия до металлической сурьмы с переводом мышьяка в шлак.

Работа выполнена в рамках научного проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2015—2017 гг.: 0831/ГФ4 «Создание опытно-промышленного участка по получению металлической сурьмы».

Литература/References

1. Gorby G. Anderson. The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde*. 2012. Vol. 72. No. 4. P. 3—8.
2. Yang Jian-guang, Tang Chao-bo, Chen Yong-ming, Tang Motang. Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO_2 emission. *Metal. Mater. Trans. B*. 2011. No. 42(2). P. 30—36.
3. Lager T, Forssberg K.S.E. Current processing technology for antimony-bearing ores: A review. Pt. 2. *Miner. Eng.* 1989. No. 2. P. 543—556.
4. Qin Wen-qing Luo Hong-lin, Liu Wei, Zheng Yong-xing, Yang Kang, Han Jun-wei. Mechanism of stibnite volatilization at high temperature. *J. Central South Univ. Technol.* 2015. No. 22. P. 868—873.
5. Yang Tian Zu, Jiang Ming Xi, Lai Qiong lin, Chen Jin Zhong. Sodium sulfide leaching of low-grade jamesonite concentrate in production of sodium pyroantimonate. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2005. Vol. 12. No. 3. P. 290—294.
6. Yang Tian Zu, Lai Qiong lin, Tong Jian-Jun, Chu Guang. Precipitation of antimony from the solution of sodium thioantimonate by air oxidation in the presence of catalytic agents. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2002. Vol. 9. No. 2. P. 107—111.
7. Kanarskii A.V., Adamov E.V. Development of a low waste technology for processing sulfide gold-antimony concentrates. *Metallurgist*. 2012. Vol. 56. No. 1-2. P. 3—12.
8. Zhang Bao, Li Qian, Shen Wenqian, Min Xiaobo. Recovery of bismuth and antimony metals from pressure — leaching slag. *Rare metals*. 2012. Vol. 31. No. 1. P. 102—106.
9. Ayowelle S., Khoshkho M., Kruger P., Sandstrom A. Modeling and process optimization of antimony removal from a complex copper concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2012. No. 22. P. 675—685.
10. Королев А.А., Мастюгин С.А., Финева Д.С., Воинков Р.С., Лобанов В.Г., Топоркова Ю.И. Извлечение сурьмы и свинца: Пат. 2590781 (РФ). 2015; Korolev A.A., Mastugin S.A., Fineva D.S., Voinkov R.S., Lobanov V.G., Toporkova Yu.I. Izvlechenie surmy i svintsa [Antimony and lead extraction]: Pat. 2590781 (RF). 2015.
11. Ивановский Л.Е., Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Филин Б.П., Калашиников В.А., Федоров И.М. Способ переработ-

- ки отходов, содержащих свинец, сурьму и олово: Пат. 1818849 (РФ). 1999; *Ivanovskii L.E., Kazantsev G.F., Barbin H.M., Filin B.P., Kalashnikov V.A., Fedorov I.M.* Sposob pererabotki othodov, soderzhashich svinets, surmu i olovo [The way for recycling of wastes is containing lead, antimony and tin]: Pat. 1818849 (RF). 1999.
12. *Гудима Н.В., Шейн Я.П.* Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1975; *Gudima N.V., Shein Ya.P.* Kratki spravochnik po metallugii tsvetnykh metallovo [A brief guide on metallurgy of non-ferrous metals]. Moscow: Metallurgia, 1975.
 13. *Sadegh Firoozi.* Thermodynamics and mechanisms of lead softening. Montreal (Canada): Sadegh Firoozi, 2005.
 14. *Сыдыков А., Мазулевский Е., Бердикулова Ф., Ковзаленко Т., Чукманова М., Сейтханов Б.* Получение металлической сурьмы из антимонатного сырья свинцово-цинкового производства РК. *Промышленность Казахстана.* 2013. No. 1-2. С. 50–54; *Sydykov A., Mazulevsky E., Berdikulova F., Kovzalenko T., Chukmanova M., Seithanov B.* Poluchenie metallicheskoj surmy iz antimonatnogo syrya svintsovo-tsinkovogo proizvodstva RK [Recovery of metallic antimony from antimonium raw of lead-zinc production of RK]. *Promyshlennost Kazakhstan.* 2013. No. 1-2. P. 50–54.
 15. *Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Мазулевский Е.А., Бердикулова Ф.А.* Восстановительная плавка антимонатного концентрата свинцового производства. *Промышленность Казахстана.* 2016. No. 4. С. 47–50; *Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Mazulevsky E.A., Berdikulova F.A.* Vosstanovitel'naya plavka antimonatnogo koncentrata svintsovogo proizvodstva [Reduce melting of antimony concentrate of lead manufacture]. *Promyshlennost Kazakhstan.* 2016. No. 4. P. 47–50.
 16. *Жарменов А.А., Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Мазулевский Е.А.* Способ переработки антимоната натрия: Пат. 27811 (РК). 2013; *Zharmenov A.A., Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Mazulevsky E.A.* Sposob pererabotki antimonata natria [The way for recycling of sodium antimonate]: Pat. 27811 (RK). 2013.
 17. *Wang Ying, Chen Shao-chun.* Research on removal of lead from rough antimony during fire refining. *J. Guangdong Non-Ferr. Met.* 2004. Vol. 14. No. 2. P. 111–113.
 18. *Wu Wen-wei, Wu Xue-hang, Fan Yan-jin, Hou Sheng-yi, Liao Sen, Lai Shui-bin.* Investigation with XRD on reaction of BPO_4 with PbO and Sb_2O_3 at high temperature. *J. Guangdong Non-Ferr. Met.* 2009. No. 1. P. 90.
 19. *Yang J., Tang C., Tang M., Chen Y., He J., Yang S., Ye L.* Method for deep deleading and lead regeneration by fire refining of crude antimony and applications of metaphosphate: Pat. 103290236 (CN). 2014.
 20. *Ye L.G., Tang C.B., Yang S.H., Chen Y.M., Zhang W.H.* Removal of lead from crude antimony by using NaPO_3 as lead elimination reagent. *J. Mining and Metal, Sec. B: Metallurgy.* 2015. No. 51(1). P. 97–103.
 21. *Shugarov S.M., Lopatin S.I.* Thermochemical study of gaseous salts of oxiden containing acids: XXVII Antimonates of alkali metals. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. No. 7. P. 1411–1416.
 22. *Dratovsky M., Karilicek J.* Lithium and sodium antimonates. *Chem. Zvesti.* 1981. No. 35(5). P. 629–640.
 23. *Magalhaes M.C.F., Silva M.C.M.* Stability of lead (II) arsenate. *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly.* 2003. Vol. 134. No. 5. P. 735–743.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ

© 2018 г. **К.Н. Вдовин, Г.А. Дубский, Л.Г. Егорова**

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

Статья поступила в редакцию 02.07.17 г., доработана 14.09.17 г., подписана в печать 02.12.17 г.

Для сознательного управления процессом кристаллизации металлов с целью получения заданной микроструктуры слитка используют различные физические поля, которые при воздействии на расплав изменяют его внутреннее состояние, а значит, и кинетику кристаллизации. В работе описаны термодинамика и кинетика процесса кристаллизации алюминия при обработке расплава магнитным полем. Создана достаточно простая экспериментальная установка, позволяющая изучать процессы воздействия магнитного поля на расплавы алюминия или других металлов и сплавов. Она состоит из нескольких основных узлов: (1) электропечи; (2) водоохлаждаемого медного кристаллизатора, совмещенного с электромагнитной катушкой; (3) механического устройства для быстрого перемещения тигля с расплавом алюминия; (4) системы контроля и управления температурой расплава; (5) электронной части для записи и обработки информации. Экспериментально установлено, что магнитное поле изменяет температуру фазового равновесия расплав–кристалл, скрытую теплоту фазового перехода и температуру переохлаждения расплава при кристаллизации. Показано, что изменение этих параметров приводит к уменьшению радиуса критических зародышей и увеличению скорости их зарождения. Получены температурно-временные зависимости процесса кристаллизации. Выявлено, что при обработке расплава алюминия магнитным полем время кристаллизации уменьшается. Анализ алюминиевых образцов, полученных под воздействием магнитного поля, показал, что их структура имеет более мелкие зерна, чем у образцов, не подверженных такой обработке.

Ключевые слова: магнитное поле, алюминий, кристаллизация, переохлаждение, фазовый переход, температура фазового равновесия.

Вдовин К.Н. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии металлургии и литейных процессов Магнитогорского технического университета им. Г.И. Носова (МГТУ) (455000, г. Магнитогорск, пр-т Ленина, 38).
E-mail: kn.vdovin@gmail.com.

Дубский Г.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики МГТУ.

Егорова Л.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры вычислительной техники и прикладной математики МГТУ.
E-mail: egorov-lyudmil@yandex.ru

Для цитирования: Вдовин К.Н., Дубский Г.А., Егорова Л.Г. Влияние магнитного поля на процесс кристаллизации алюминиевых расплавов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2018. No. 2. С. 34–42.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-34-42.

Vdovin K.N., Dubski G.A., Egorova L.G.

Magnetic field influence on the crystallization of aluminium melts

Conscious management of metal crystallization processes in order to obtain a defined ingot microstructure is provided by using various physical fields. These fields affect the melt and change its internal state, and therefore its crystallization kinetics. The paper describes the thermodynamics and kinetics of aluminum crystallization when the melt is treated with magnetic field. A quite simple experimental setup is created to allow studying the magnetic field effect on molten aluminum or other metals and alloys. It consists of several main components: (1) electrical furnace; (2) water-cooled copper crucible combined with an electromagnetic coil; (3) mechanical device for rapid movement of the aluminum melt crucible; (4) system for melt temperature monitoring and control and (5) electronics for data recording and processing. It is experimentally proved that magnetic field changes the melt-crystal phase equilibrium temperature, latent heat of phase transition and temperature of melt supercooling at crystallization. It is shown that changes in these parameters reduce the radius of critical nuclei and increases the speed of their origin. Temperature-time relationship are obtained for the crystallization process. It is experimentally proved that aluminum melt treatment with magnetic field reduces the time of crystallization. The analysis of aluminum samples obtained under the influence of magnetic field has shown that their structure has more fine grains compared with untreated samples.

Keywords: magnetic field, aluminum, crystallization, supercooling, phase transition, phase equilibrium temperature.

Vdovin K.N. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of Department of the technology of metallurgy and casting processes, Nosov Magnitogorsk State Technical University (MSTU) (455000, Russia, Magnitogorsk, Lenina av., 38).
E-mail: kn.vdovin@gmail.com.

Dubski G.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate prof., Department of physics, MSTU.

Egorov L.G. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of computer science and applied mathematics, MSTU.

E-mail: egorov-lyudmil@yandex.ru

Citation: *Vdovin K.N., Dubski G.A., Egorova L.G. Vliyanie magnitnogo polya na protsess kristallizatsii alyuminievyykh rasplavov. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 2. P. 34–42.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-34-42.

Введение

В настоящее время установлено, что на кристаллизацию заготовки в процессе литья влияет ряд факторов [1–6], которые можно разделить на внешние (различные физические поля, действующие на расплав) и внутренние, которые связаны непосредственно с кинетикой и динамикой атомов или их комплексов (кластеров) в ходе кристаллизации расплава. Указанные факторы определяют как скорость зарождения центров кристаллизации, так и кинетическую скорость роста кристаллов.

О процессе кристаллизации известно следующее:

- образование центров кристаллизации носит случайный характер;
- скорость их образования существенно зависит от квадрата величины переохлаждения расплава;
- наличие примесей существенно изменяет скорость зарождения центров;
- скорость роста кристаллов зависит от переохлаждения в первой степени.

Перечисленные факторы являются внутренними и связаны с термическим состоянием расплава и его чистотой.

К внешним факторам, влияющим на характер формирования зерен в кристаллизующемся расплаве, кроме внешних физических полей относят литейную форму, ее материал и характер отвода тепловой энергии от кристаллизующегося металла.

Таким образом, процесс формирования слитка с заданными размерами зерен является многофакторным, зависящим от многих переменных, характеризующих изменение свободной энергии кристаллизующегося расплава алюминия и теплофизического состояния формы, а также влияния внешних физических полей [7–9]. В работах [10–12] экспериментально показана и теоретически обоснована целесообразность использования магнитно-импульсной обработки расплавов. В начале 2000 г. появились исследования по обработке

расплавов наносекундными электромагнитными импульсами и их влиянию на кристаллизацию и структурообразование [13].

В настоящей работе описаны результаты действия мощного импульсного магнитного поля на термические и калорические состояния кристаллизующегося парамагнетика — расплава алюминия, определяющие кинетику кристаллизации. Основными параметрами, определяющими скорость зарождения центров кристаллизации и линейную скорость роста кристаллов, являются:

- температура начала кристаллизации;
- температура переохлаждения;
- скрытая теплота, выделяющаяся при кристаллизации;
- энергия поверхностного натяжения на границе кристалл—расплав.

Магнитные поля, как стационарные, так и нестационарные, изменяют состояние магнетика, но последние влияют на большее число его свойств, что приводит к изменению характеристик исследуемых сплавов [9, 14–26].

Теоретическая часть

Виды воздействия магнитного поля на магнетик, помещенный в это поле (импульсные и постоянные магнитные поля)

1. Намагничивание магнетика:

$$J = \chi H, \quad (1)$$

где χ — магнитная восприимчивость магнетика; H — напряженность магнитного поля, А/м.

2. Изменение энергетического состояния носителей магнетизма (электронов):

$$\Delta U = -2\mu_B H n, \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора, n — концентрация электронов Паули.

3. Пондеромоторные силы, действующие на магнетик со стороны неоднородного магнитного

поля, пропорциональны градиенту квадрата напряженности магнитного поля:

$$f = \frac{\mu - 1}{2} \nabla H^2. \quad (3)$$

Здесь μ — магнитная проницаемость магнетика;

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k},$$

где \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} — единичные орт-векторы.

4. Силы Ампера, действующие на токи в расплавленном магнетике со стороны магнитного поля, порождающие магнитогидродинамические эффекты:

$$F = \mu \mu_0 [\mathbf{j} \cdot \mathbf{H}] V, \quad (4)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, \mathbf{j} — плотность тока в магнетике, V — объем магнетика.

5. Возникновение магнитогидродинамических эффектов в расплавленном магнетике в случае действия на него нестационарных магнитных полей.

6. Выделение джоулева тепла в магнетике при действии на него нестационарного магнитного поля:

$$Q = \int \frac{j_z^2}{\lambda} 2\pi r dr, \quad (5)$$

где $j_z = \frac{\pi b \sqrt{r_0}}{p} \left\{ \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{8}\right) - \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{8}\right) \right\}$ — плот-

ность тока в поверхностном слое; p^{-1} — глубина проникновения тока; r_0 — радиус цилиндрического магнетика; b — высота цилиндра; ω — циклическая частота магнитного поля.

Влияние магнитного поля на кинетику процесса кристаллизации парамагнитного металла

Кинетика процесса кристаллизации определяется характером изменения свободной энергии расплава при переходе его через температуру фазового равновесия жидкость—кристалл (T_s). На рис. 1 показан характер изменения свободной энергии Гиббса ($-G$) для жидкой и кристаллической фаз.

При внешнем физическом воздействии на расплав значения $\Delta G(H, T)$ могут быть как положительными, так и отрицательными. Если энергия внешнего физического поля поглощается расплавом, то $\Delta G > 0$, в противном случае $\Delta G < 0$. Рассмотрим оба случая:

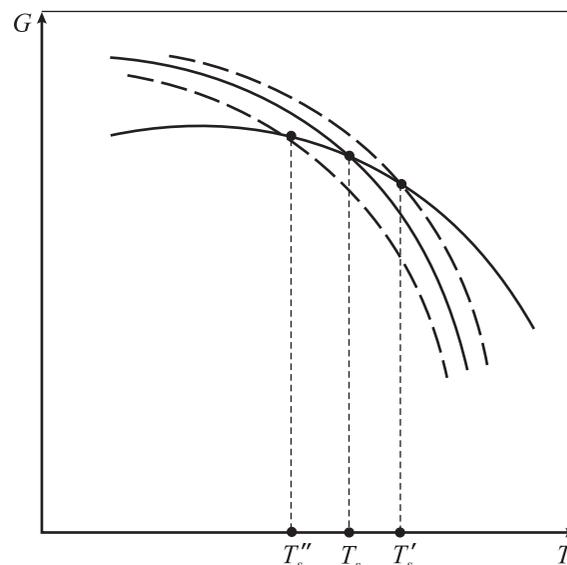


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры жидкой (штриховые линии) и кристаллической (сплошные) фаз

— если $\Delta G > 0$, то температура фазового равновесия смещается в сторону больших значений, т.е. $T_s' > T_s$;

— если $\Delta G < 0$, то величина T_s смещается в сторону более низких температур относительно невозбужденной жидкой фазы, т.е. $T_s'' < T_s$.

Таким образом, если при отсутствии внешнего физического воздействия на расплав при его кристаллизации выделяется скрытая теплота фазового перехода (q_s), то при наличии этого воздействия последняя будет равна

$$q_s' = q_s + \Delta q \quad \text{при } \Delta G > 0,$$

$$q_s'' = q_s - \Delta q \quad \text{при } \Delta G < 0.$$

В случае действия на расплав магнетика магнитного поля имеют место выражения

$$\begin{aligned} q_s' &= q_s + \beta H^2, \\ q_s'' &= q_s - \alpha H^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где α и β — постоянные коэффициенты, зависящие от вида магнетика; H — напряженность магнитного поля, действующего на расплав.

Исследуемый расплав алюминия является парамагнетиком и в жидком, и в кристаллическом состояниях. Найдем вклад в его калорическое состояние со стороны магнитного поля. Требуется определить количество тепла, выделяющееся (поглощенное) в магнетике при парамагнетизме Пау-

ли в случае изотермического воздействия магнитного поля напряженностью H .

Выберем в качестве независимых переменных текущую температуру парамагнетика (T) и величину H ($V = \text{const}$). Потенциал Гиббса найдем по формуле

$$G = U - TS - \frac{BH}{4\pi}V, \quad (7)$$

где U — внутренняя энергия расплава; S — энтропия; B — индукция магнитного поля в расплаве.

Дифференциал от G будет равен

$$dG = -SdT - \frac{BdH}{4\pi}V. \quad (8)$$

Интегрируя это выражение при $V = \text{const}$ и учитывая, что $B = \mu(T)\mu_0H$, находим

$$G(T, H) = G(T, 0) - \frac{\mu_0\mu(T)}{8\pi}H^2, \quad (9)$$

где $G(T, H)$ — свободная энергия Гиббса при действии на магнетик магнитного поля H при заданной температуре T , а $G(T, 0)$ — в отсутствие магнитного поля.

Так как $S = -(\partial G/\partial T)_H$, получим

$$S(T, H) = S(T, 0) + \frac{\mu_0\mu'(T)}{8\pi}H^2, \quad (10)$$

где $\mu'(T) = (\partial\mu/\partial T)_H$.

Изменение скрытой теплоты фазового перехода при действии на магнетик магнитного поля описывается уравнением

$$q_s = T[S(H, T) - S(T, 0)] = \frac{\mu'\mu_0}{8\pi}TVH^2. \quad (11)$$

Для установления знака Δq_s , т.е. выяснения факта поглощения или выделения этого тепла магнетиком, необходимо найти знак при $\mu' = \partial\mu/\partial T$ для парамагнетизма Паули. Вместе с тем потенциальная энергия $d(-JH)$, или $d(-BH)$, парамагнетика уменьшается, поскольку их магнитные моменты ориентируются по полю. Поэтому возрастает кинетическая энергия, а с ней и температура магнетика. Парамагнетизм Паули достаточно сильно зависит от изменения концентрации валентных электронов вблизи уровня Ферми.

Покажем это изменение, используя выводы теории парамагнетизма Паули. Согласно этой теории

$$\chi = \frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F - \frac{3}{2}nU}, \quad (12)$$

где n — концентрация электронов проводимости;

ε_F — энергия Ферми; U — энергия обменного взаимодействия электронов Паули; μ_B — магнетон Бора.

Если $\varepsilon_F \gg nU$, то магнитная восприимчивость

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_F}. \quad (13)$$

С ростом текущей температуры концентрация валентных электронов в парамагнетике изменяется, а также понижается значение энергии Ферми. Так как при увеличении T объем магнетика растет, то

$$V_t = V_0(1 + \gamma T), \quad (14)$$

$$V_t - V_0 = \Delta V = V_0\gamma T,$$

где γ — объемный коэффициент расширения. Но $n = N/V$, где N — общее число электронов в валентной зоне.

Учитывая (3) и (4), получим

$$n_0 = \frac{N}{V_0}, \quad n_t = \frac{N}{V_t} = \frac{N}{V_0(1 + \gamma T)} = \frac{N}{V_0 + \Delta V}.$$

Изменение концентрации с увеличением температуры будет

$$\begin{aligned} \Delta n = n_0 - n_t &= N \left(\frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_0 + \Delta V} \right) = \\ &= N \frac{\Delta V}{V_0(V_0 + \Delta V)} \approx N \frac{\Delta V}{V_0^2} = n_0 \frac{\Delta V}{V_0}, \end{aligned} \quad (15)$$

однако $\Delta V/V_0 = \gamma T$, тогда

$$\Delta n = n_0\gamma T. \quad (16)$$

С учетом изменения концентрации электронов проводимости (5) и (2) получим

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} (n_0 - \Delta n) = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 (1 - \gamma T). \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что при $T = 1/\gamma$ магнитная восприимчивость электронов Паули стремится к нулю. Для алюминия $\gamma = 7 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, $\chi = 0$, тогда $1 - \gamma T = 0$. Это соответствует температуре магнетика, равной примерно 14500 К. Данная оценка говорит о том, что парамагнетизм Паули имеет место в расплавленном металле, так как $T_{\text{пл Al}} \ll T$. Поскольку $\gamma T = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 0,33 = 0,65$, т.е. $\gamma T \ll 1$, то убывание магнитной восприимчивости Al с ростом температуры очень слабое, но конечное.

Учитывая проведенные расчеты, намагничен-

ность расплава алюминия от температуры представляется следующим образом:

$$J = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 (1 - \gamma T) H. \quad (18)$$

Изменение J от T не ограничивается зависимостью концентрации электронов проводимости от температуры парамагнетика. С увеличением T изменяется и энергия Ферми (ε_F). В первом приближении, согласно квантовой теории проводников,

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (19)$$

Поскольку ε_F входит в знаменатель намагниченности магнетика, то при уменьшении энергии Ферми величина J несколько возрастает. Основное влияние на J оказывает изменение концентрации валентных электронов, участвующих в парамагнетизме Паули. Поскольку $m = 1 + \chi$, тогда, учитывая (17), получим

$$\mu' = \frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 \gamma, \quad (20)$$

где n_0 — концентрация электронов в валентной зоне ферромагнетика.

Из выражений (11) и (20) получим изменение скрытой теплоты фазового перехода магнетика при наличии магнитного поля:

$$\Delta q_s = -\frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 \gamma \frac{\mu_0}{2} H^2 T V. \quad (21)$$

Отрицательный знак при Δq_s будет указывать на то, что тепло поглощается.

Таким образом, при действии магнитного поля на расплав алюминия изменение потенциала Гиббса в зависимости от T , соответствующее жидкой фазе, смещается вверх на величину ΔG , значит, теплота фазового перехода будет иметь вид

$$q_s'' = q_s + \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 \gamma \frac{\mu_0}{2} H^2 T V, \quad (22)$$

или

$$q_s'' = q_s + \beta H^2,$$

где

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{\mu_B^2}{\varepsilon_F} n_0 \gamma \frac{\mu_0}{2} T V,$$

т.е. β есть функция температуры.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что кристаллизация парамагнитного алюминия под действием магнитного поля смещается в сторону более высоких температур. Температура фазового равновесия расплав—кристалл при действии на расплав магнитного поля смещается в сторону более высоких значений на величину

$$\Delta T_s = T_s' - T_s = -T_s + \frac{q_s + \beta H^2}{q_s} T_s = T_s \frac{\beta H^2}{q_s}.$$

Пусть T — температура начала кристаллизации расплава алюминия, тогда температура переохлаждения будет

$$\begin{aligned} \Delta T(H) &= T_s' - T = T_s + \frac{\beta H^2}{q_s} T_s - T = \\ &= \left(1 + \frac{\beta H^2}{q_s} \right) T_s - T. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, температура переохлаждения при действии магнитного поля на расплав алюминия увеличивается.

Согласно проведенным расчетам можно сделать следующие выводы:

- магнитное поле изменяет калорическое состояние расплава алюминия $\Delta G > 0$;
- температура фазового равновесия расплав—кристалл смещается в сторону высоких значений;
- температура начала кристаллизации изменяется быстрее под действием на расплав магнитного поля, чем без него;
- температура переохлаждения выше при действии на расплав магнитного поля.

Далее рассмотрим влияние перечисленных факторов на скорость образования центров кристаллизации и линейную скорость роста кристаллов.

Согласно [15], если возникновение центров устойчивой фазы в объеме старой метастабильной диаграммы рассматривать как флуктуационный процесс, то скорость зарождения центров кристаллизации новой фазы описывается уравнением

$$V_{ц.к} = k e^{-U/(kT)} e^{-B\sigma^3/T}, \quad (24)$$

где $B = 32(\mu/\rho)^2 T_s^2 (k q_s^2)^{-1}$; $\Delta T = T_s' - T$; $k e^{-U/(kT)}$ — вероятность перехода атома из переохлажденного расплава в зародыш новой фазы; k характеризует частоту перескока атомов из расплава к фронту кристаллизации; T — температура кристаллизации, ΔT — температура переохлаждения; ρ — плотность закристаллизованного металла;

σ — поверхностная энергия на границе фронта кристаллизации; U — энергия активации перехода; $k = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; μ — молярная масса металла.

Для кубического зародыша связь между критическим размером и переохлаждением жидкости определяется следующим выражением:

$$r_k = \frac{2\sigma(\mu/\rho)T_s}{q_s \Delta T}, \quad (25)$$

где r_k — радиус сферы, вписанной в куб, м; ρ — плотность зародыша, кг/м³.

При действии на расплав алюминия магнитного поля параметры T_s , q_s и ΔT принимают новые значения, а именно

$$T_s' = T_s \left(1 + \frac{\beta H^2}{q_s} \right),$$

$$q_s^s = q_s + \beta H^2,$$

$$\Delta T(H) = T_s \left(1 + \frac{\beta H^2}{q_s} \right) - T.$$

Используя эти измененные значения, а также выражения (24) и (25) для $V_{ц.к}$ и r_k , получаем

$$r_k(T_s, 0) > r_k(T_s', H), \quad (26)$$

$$V_{ц.к}(T_s, 0) < V_{ц.к}(T_s', H), \quad (27)$$

т.е. при действии магнитного поля на расплав алю-

миния при его кристаллизации критический радиус зародыша новой фазы меньше, а скорость образования центров кристаллизации больше по сравнению с этими показателями без обработки. Это позволяет утверждать, что магнитное поле способствует формированию слитка с более мелким зерном.

Объем данной статьи не позволяет привести анализ действия на расплав при его кристаллизации других факторов, указанных в этой работе. Отметим только то, что при воздействии импульсного поля с амплитудой индукции $B > 0,5$ Тл, длительностью импульса $t_{и} < 0,5$ с и повторяемостью $N = 120$ имп/мин его влияние на формируемый слиток, как показывает опыт, может быть существенным.

Оборудование

Влияние импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации алюминия марки АД 00 (ГОСТ 4784-97) исследовали на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 2.

Экспериментальная установка состоит из следующих основных узлов.

- Электропечь, нагревательными элементами которой являются силитовые стержни. Печь охлаждается водой. Температуру печи можно плавно регулировать и удерживать, управляя термодатчиком. Максимальная ее величина достигает $T = 1700$ °С.
- Водоохлаждаемый кристаллизатор, совмещенный с соленоидом, создающим магнитное поле

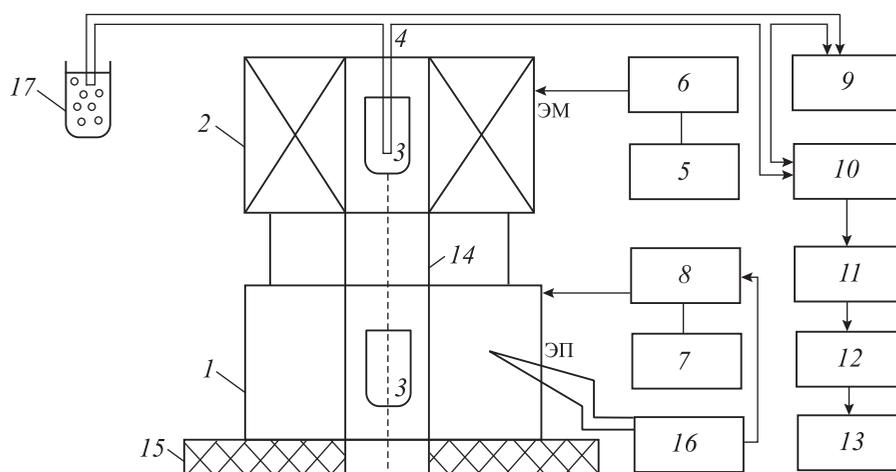


Рис. 2. Установка для исследования влияния магнитного поля на процесс кристаллизации

1 — электропечь на силитовых стержнях; 2 — электромагнит (постоянного и импульсного магнитных полей); 3 — тигель из Al_2O_3 ; 4 — термопара хромель-алюмелевая (ТХА); 5 — блок питания электромагнита; 6 — блок управления током электромагнита; 7 — блок питания электрической печи; 8 — блок питания и контроля тока электрической печи; 9 — однокоординатный самопишущий потенциометр КСП-4; 10 — усилитель термоэлектродвижущей силы; 11 — аналоговый цифровой преобразователь; 12 — компьютер; 13 — принтер; 14 — труба из Al_2O_3 ; 15 — основание электропечи и электромагнита; 16 — регулятор температуры печи; 17 — сосуд Дьюара для холодного спая ТХА

в объеме кристаллизатора. Последний включает в себя дополнительную электропечь, позволяющую создавать заданный градиент температуры между охлаждаемым образцом и стенкой кристаллизатора.

- Механическое устройство быстрого перемещения тигля с расплавом из печи в кристаллизатор и обратно.
- Система контроля и управления температурой образца, печи и кристаллизатора.
- Электронная часть для записи и обработки информации о температурно-временном состоянии исследуемого образца.

Методика эксперимента

Исследуемый образец из алюминия помещают в тигель, который находится в электропечи, предварительно нагретой до необходимой температуры. После расплавления пробы в нее вводят специально сконструированную термопару. Предварительно настраивают аппаратуру для записи информации о температурно-временном состоянии исследуемого образца и подключают электрическую схему для создания магнитного поля. Устанавливают необходимый градиент температуры между образцом и стенкой кристаллизатора. С помощью механического устройства тигель с расплавом поднимают в кристаллизатор и ведут запись изменения температуры при охлаждении расплава в кристаллизаторе. Далее осуществляют обработку полученных экспериментальных данных.

Процесс кристаллизации алюминия в отсутствие магнитного поля длился $t_0 \approx 2,5$ мин. Индукция магнитного поля $B = 0,45$ Тл. Время кристаллизации в магнитном поле значительно меньше, чем без него ($\tau_H < \tau_0$). Объем исследуемого расплава алюминия составлял $V_{Al} = 32$ см³, что согласно литературным данным является наиболее приемлемым для подобных исследований [7], а масса $m_{Al} = 86$ г. Форма тигля — цилиндрическая, диаметр образца $d = 24$ мм, высота образца $h = 70$ мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены температурные зависимости охлаждения расплава алюминия под воздействием магнитного поля и без него. Видно, что в отсутствие магнитного поля температура переохлаждения

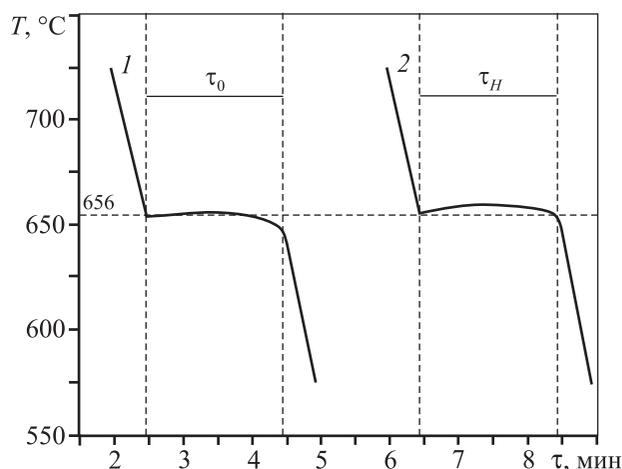


Рис. 3. Температурно-временные зависимости температуры охлаждения расплава алюминия в отсутствие магнитного поля (1) и под его воздействием (2)

охлаждения алюминия ниже, чем при его воздействии, а значит, и время кристаллизации будет больше.

Заключение

Создана достаточно простая экспериментальная установка, позволяющая изучать процессы воздействия магнитного поля на расплав алюминия или других металлов и сплавов.

Анализируя приведенные на рис. 3 температурно-временные зависимости температуры охлаждения расплава алюминия под воздействием магнитного поля, можно сделать следующие выводы:

- температура переохлаждения начала кристаллизации расплава алюминия выше;
- скрытая теплота кристаллизации также больше;
- время кристаллизации одного и того же объема расплава алюминия меньше;
- увеличивается скорость зарождения центров кристаллизации, что влечет за собой значительное сокращение продолжительности процесса кристаллизации.

Литература/References

1. Дибров И.А. Состояние и перспективы развития производства отливок из алюминиевых сплавов в России. *Литейщик России*. 2007. No. 5. С. 28—29; Dibrov I.A. Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva otlivok iz alyuminievykh spлавov v Rossii [The state and prospects of development of production of castings

- of aluminum alloys in Russia]. *Liteishchik Rossii*. 2007. No. 5. P. 28—29.
2. *Ren-Guo Guan, Tie D.* A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects. *Acta Metall. Sinica*. 2017. Vol. 30(5). P. 409—432.
 3. *Deev V.B., Selyanin I.F., Kutsenko A.I., Belov N.A., Ponomareva K.V.* Promising resource saving technology for processing melts during production of cast aluminum alloys. *Metallurgist*. 2015. Vol. 58. No. 11-12. P. 1123—1127.
 4. *Мочалов П.П., Гецелев З.Н.* Литье в электромагнитные кристаллизаторы. *Цвет. металлы*. 1970. No. 8. С. 62—63; *Mochalov P.P., Getselov Z.N.* Lit'e v elektromagnitnye kristallizatory [Casting in electromagnetic mold]. *Tsvet. metally*. 1970. No. 8. P. 62—63.
 5. *Ordóñez S., Bustos O., Colás R.* Термический и микроструктурный анализ алюминиевого сплава А356, затвердевшего под действием магнитного перемешивания. *Международ. журн. по металлообработке*. 2009. С. 189—197; *Ordóñez S., Bustos O., Colás R.* Termicheskiy i mikrostrukturnyy analiz alyuminievogo splava А356, zatverdevshego pod deistviem magnitnogo peremeshivaniya [Thermal and microstructural analysis of aluminum alloy А356, solidified by magnetic stirring]. *Mezhdunarodny zhurnal po metalloobrabotke*. 2009. P. 189—197.
 6. *Deev V.B., Selyanin I.F., Tsetsorina S.A.* Refining the cluster model of metallic melts. *Steel Trans*. 2008. Vol. 38. No. 8. P. 623, 624.
 7. *Селянин И.Ф., Деев В.Б., Белов Н.А., Приходько О.Г., Пonomareva К.В.* Физические модифицирующие воздействия и их влияние на кристаллизацию литейных сплавов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 3. С. 56—59; *Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prikhodko O.G., Ponomareva K.V.* Physical modifying effects and their influence on the crystallization of casting alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2015. Vol. 56. No. 4. P. 434—436.
 8. *Ефимов В.А., Эльдарханов А.С.* Технологии современной металлургии. М.: Новые технологии, 2004; *Efimov V.A., El'darkhanov A.S.* Tekhnologii sovremennoi metallurgii [Technologies of modern metallurgy]. Moscow: Novye tekhnologii, 2004.
 9. *Заббаров Р., Бибиков А.М., Живодеров В.М.* Структурные изменения и свойства алюминиевых сплавов, обработанных магнитным полем. *Металлургия машиностроения*. 2009. No. 6. С. 25—27; *Zabbarov R., Bibikov A.M., Zhivoderov V.M.* Strukturnye izmeneniya i svoystva alyuminievyykh splavov, obrabotannykh magnitnym polem [Structural changes and properties of aluminium alloys processed by magnetic field]. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2009. No. 6. P. 25—27.
 10. *Никитин К.В., Амосов Е.А., Никитин В.И., Глушченков В.А., Черников Д.Г.* Теоретическое и экспериментальное обоснование обработки расплавов на основе алюминия импульсными магнитными полями. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 5. С. 11—19; *Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G.* Theoretical and experimental substantiation of treatment of aluminum-based melts by pulsed magnetic fields. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2015. Vol. 56. No. 6. P. 599—605.
 11. *Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю., Глушченков В.А., Черников Д.Г.* Обработка расплавов магнитно-импульсными полями с целью управления структурой и свойствами промышленных силуминов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2016. No. 2. С. 34—42; *Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G.* Melt treatment by pulsed magnetic fields aimed at controlling the structure and properties of industrial silumins. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2016. Vol. 57. No. 3. P. 202—210.
 12. *Тимошкин И.Ю., Никитин К.В., Никитин В.И., Деев В.Б.* Влияние обработки расплавов электромагнитными акустическими полями на структуру и свойства сплавов системы Al—Si. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2016. No. 3. С. 28—33; *Timoshkin I.Y., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B.* Influence of treatment of melts by electromagnetic acoustic fields on the structure and properties of alloys of the Al—Si system. *Russ. J. Non-Ferr. Met*. 2016. Vol. 57. No. 4. P. 419—423.
 13. *Ри Э.Х., Дорофеев С.В., Якимов В.И.* Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов. Владивосток: Дальнаука, 2008; *Ri E.Kh., Dorofeev S.V., Yakimov V.I.* Vliyanie oblucheniya zhidkoi fazy nanosekundnymi elektromagnitnymi impul'sami na ee stroenie, protsessy kristallizatsii, strukturoobrazovaniya i svoystva liteinykh splavov [Effect of irradiation of the liquid phase by nanosecond electromagnetic pulses on its structure, crystallization, structure and properties of casting alloys]. Vladivostok: Dal'nauka, 2008.
 14. *Микельсон А.Э., Фолифоров В.М.* МГД-методы и устройства в промышленности. *Магнитная гидродинамика*. 1975. No. 1. С. 129—140; *Mikel'son A.E., Foliforov V.M.* MGD-metody i ustroystva v promyshlennosti. [MHD-methods and devices in the industry]. *Magnitnaya gidrodinamika*. 1975. No. 1. P. 129—140.
 15. *Александров Л.Н.* Кинетика образования структуры твердых слоев. Новосибирск: Наука, 1972; *Aleksandrov L.N.* Kinetika obrazovaniya struktury tverdykh sloev [Kinetics of the formation of the structure of solid layers]. Novosibirsk: Nauka, 1972.

16. Propescu M., Vagra B. Microstructure of aluminum alloys solidified by rotating electric field. *Mater. Mech.* 2015. No. 10. P. 44–48.
17. Zhang Y., Cheng X., Zhong H., Xu Z., Li L., Gong Y., Miao X., Changjiang, Song C., Zhai Q. Comparative study on the grain refinement of Al–Si alloy solidified under the impact of pulsed electric current and travelling magnetic field. *Metals*. 2016. Vol. 6. P. 170.
18. Hongsheng D., Yong Z., Sanyong J., Ruirun C., Zhilong Z., Jingjie G., Daming X., Hengzhi F. Influences of pulse electric current treatment on solidification microstructures and mechanical properties of Al–Si piston alloys. *China Foundry*. 2008. Vol. 6. No. 1. P. 24–31.
19. Bustos O., Ordoñez S., Colás R. Rheological and microstructural study of A356 alloy solidified under magnetic stirring. *Int. J. Metalcasting*. 2013. Vol. 7. No. 1. P. 29–37.
20. Wang X., Luo X., Cong F., Cui J. Research progress of microstructure control for aluminium solidification process. *Chinese Sci. Bull.* 2013. Vol. 58. No. 4-5. P. 468–473.
21. Wang, X., Sun, G., Wang, L., Ma Q., Cui J. A new approach for preparing SiC particle-reinforced aluminum matrix composites by applying electromagnetic field. *J. Wuhan Univ. of Technology (Mater. Sci.)*. 2016. Vol. 31. No. 4. P. 717–721.
22. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao C.M., Dahmen K.A., Peter K., Lu Z.P. Effect of electromagnetic field on microstructure and properties of bulk AlCrFeNiMo_{0,2} high-entropy alloy. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 4. No. 11. P. 4475–4481.
23. Jie J.C., Zou Q.C., Sun J.L., Lu Y.P., Wang T.M., Li T.J. Separation mechanism of the primary si phase from the hypereutectic Al–Si alloy using a rotating magnetic field during solidification. *Acta Mater.* 2014. Vol. 72. P. 57–66.
24. Haghayeghi R., de Paula L.C., Zoqui E.J. Comparison of Si refinement efficiency of electromagnetic stirring and ultrasonic treatment for a hypereutectic Al–Si alloy. *J. Mater. Eng. Perform.* 2017. Vol. 26. No. 4. P. 1900–1907.
25. Ünal N., Çamurlu H.E., Koçak S., Düztepe G. Effect of external ultrasonic treatment on hypereutectic cast aluminium–silicon alloy. *Int. J. Cast Met. Res.* 2013. Vol. 25. No. 4. P. 246–250.
26. Ünal N., Çamurlu H.E., Koçak S., Düztepe G. Effect of external ultrasonic treatment on hypereutectic cast aluminium–silicon alloy. *J. Mater. Res. Technol.* 2013. Vol. 2. No. 2. P. 100–109.

РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2018 г. **В.Н. Баранов, С.Б. Сидельников, Е.Ю. Зенкин, Д.С. Ворошилов**

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод», г. Братск

Статья поступила в редакцию 08.06.17 г., доработана 28.08.17 г., подписана в печать 04.09.17 г.

Показана актуальность работ, направленных на создание новых сплавов системы Al–Mg, легированных скандием, которые характеризуются выгодным сочетанием эксплуатационных и механических свойств, таких, как свариваемость, коррозионная стойкость и достаточная прочность. В промышленных условиях получены плоские слитки из экспериментального скандийсодержащего сплава размерами 560×1360×4520 мм. Для вырезанных из них заготовок с максимальной толщиной 40 мм были разработаны и опробованы режимы термообработки и листовой прокатки. В качестве оборудования для прокатки использовали стан ДУО 330 с гладкими валками с начальным диаметром 330 мм и шириной бочки 540 мм. В результате экспериментальных исследований, заключающихся в подготовке заготовок к прокатке (гомогенизационный отжиг и фрезерование граней), горячей прокатке при температуре 450 °С, холодной прокатке до толщины 3 мм и отжиге холоднодеформированных полуфабрикатов при температуре 350 °С в течение 3 ч, получены деформированные полуфабрикаты, изготовленные по различным схемам обжатий при прокатке и прошедшие термообработку. Максимальная степень суммарной деформации при прокатке заготовок до толщины 3 мм составила 92,5 %, а вытяжка за проход изменялась от 1,04 до 1,2. С помощью универсальной испытательной машины LFM400 с усилием 400 кН в соответствии с ГОСТ 1497-84 определены механические свойства деформированных и отожженных полуфабрикатов различной толщины из экспериментального сплава и выявлены закономерности их изменения в зависимости от суммарной степени деформации при прокатке. Установлено, что при прокатке полос из экспериментального скандийсодержащего алюминиевого сплава с увеличением суммарной степени деформации временное сопротивление разрыву и предел текучести металла растут, а относительное удлинение снижается, что соответствует общим представлениям теории обработки металлов давлением. Анализ механических свойств полученных полуфабрикатов показал, что уровень прочностных и пластических характеристик достаточно высок, при этом временное сопротивление разрыву достигает для холоднодеформированных образцов 453–481 МПа, предел текучести металла – 429÷457 МПа, а относительное удлинение – 3,8–5,0 %. Применение отжига дало возможность повысить относительное удлинение до 14–16 % при достаточно высоких значениях предела текучести (до 277 МПа). Результаты проведенных исследований позволили разработать режимы литья, прокатки и отжига для получения полуфабрикатов из сплава системы Al–Mg, экономнолегированного скандием в пределах 0,10–0,14 %, которые будут использоваться при освоении технологий обработки в промышленных условиях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, магналии, скандий, легирование, плоские слитки, горячая и холодная прокатка, единичная вытяжка, деформированные полуфабрикаты, отжиг, механические свойства, прокатный стан, усилие и момент прокатки.

Баранов В.Н. – канд. техн. наук, директор Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ) СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: vnbar79@mail.ru.

Сидельников С.Б. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обработки металлов давлением ИЦМиМ СФУ. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Ворошилов Д.С. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры ИЦМиМ СФУ. E-mail: sibdrug@mail.ru.

Зенкин Е.Ю. – управляющий директор ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод» (665716, Иркутская обл., г. Братск). E-mail: EvgeniyZenkin@usal.com.

Для цитирования: Баранов В.Н., Сидельников С.Б., Зенкин Е.Ю., Ворошилов Д.С. Разработка режимов получения деформированных полуфабрикатов из экспериментального скандийсодержащего алюминиевого сплава и исследование их механических свойств // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 43–49.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-43-49.

Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Zenkin E.Yu., Voroshilov D.S.

Developing modes to obtain deformed semi-finished products from experimental scandium containing aluminum alloy and studying their mechanical properties

The paper demonstrates the urgency of studies focused on creating new Al-Mg alloys doped with scandium and featuring by an advantageous combination of operational and mechanical properties such as weldability, corrosion resistance and sufficient strength. In production conditions, 560×1360×4520 mm flat ingots were obtained from an experimental scandium-containing alloy. They were cut into billets with a maximum thickness of 40 mm and then heat treatment and sheet rolling modes were developed for them and tested. The DUO 330 mill with smooth rolls having an initial diameter of 330 mm and a barrel width of 540 mm was used as rolling equipment. Experimental studies consisting in blank preparation for rolling (homogenization annealing and face milling), hot rolling at 450 °C, cold rolling to a thickness of 3 mm and annealing of cold-deformed semi-finished products at 350 °C for 3 hours allowed making deformed semi-finished products by various drafting patterns at rolling that were subjected to heat treatment. The maximum total degree of deformation during billet rolling to the 3 mm thickness was 92,5 %, and the draw ratio per pass changed from 1,04 to 1,2. The LFM400 400 kN universal test machine as per GOST 1497-84 was used to determine mechanical properties of deformed and annealed semi-finished products of various thicknesses made of an experimental alloy and identify regularities of their changes depending on the total degree of deformation during rolling. It was found that when rolling strips of an experimental scandium-containing aluminum alloy the ultimate tensile strength and yield strength of the metal grow, and the percentage elongation decreases with an increase in the total degree of deformation. This corresponds to the general ideas of metal forming theory. The mechanical analysis of semi-finished products showed that the level of strength and plastic properties is quite high, wherein the ultimate tensile strength reaches 453–481 MPa, yield strength – 429–457 MPa, and percentage elongation – 3,8–5,0 % for cold-deformed samples. Annealing made it possible to increase percentage elongation values to 14–16 % at sufficiently high yield strength (up to 277 MPa). The results of the conducted studies were used to develop casting, rolling and annealing modes for making semi-finished products of the Al–Mg alloy sparingly doped with scandium within 0,10–0,14 % that will be used when mastering machining technologies in production.

Keywords: aluminum alloys, magnalium, scandium, doping, flat ingots, hot and cold rolling, single drawing, deformed semi-finished products, annealing, mechanical properties, rolling mill, rolling force and torque.

Baranov V.N. – Cand. Sci. (Eng.), Director, Institute of Non-Ferrous Metals and Material Science, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskiy rabochiy av., 95). E-mail: vnbar79@mail.ru.

Sidelnikov S.B. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Metal forming department, SibFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Voroshilov D.S. – Cand. Sci. (Eng.), Docent, Metal forming department, SibFU. E-mail: sibdrug@mail.ru.

Zenkin E.Yu. – Managing director, «RUSAL Bratsk aluminium smelter» JSC (665716, Russia, Irkutsk region, Bratsk). E-mail: EvgeniyZenkin@rusal.com.

Citation: *Baranov V.N., Sidelnikov S.B., Zenkin E.Yu., Voroshilov D.S. Razrabotka rezhimov polucheniya deformirovannykh polufabrikatov iz eksperimental'nogo skandiisoderzhashchego alyuminievogo splava i issledovanie ikh mekhanicheskikh svoystv. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2018. No. 2. P. 43–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-43-49.*

Введение

Алюминиевые сплавы системы Al–Mg — так называемые магналии — широко используются в промышленности, но при этом резерв повышения прочности традиционных материалов практически исчерпан. Поэтому для увеличения прочностных характеристик перспективным является их легирование малыми добавками редкоземельных (РЗМ) и переходных металлов [1, 2]. Сочетание свариваемости, коррозионной стойкости и достаточной прочности позволяет использовать листы из сплавов системы Al–Mg для обшивки корпусов морских судов, в автомобиле-, самолето- и ракетостроении, а также других областях промышленности. Во многом благодаря этому листы являются основным видом деформированных полуфабрикатов из магналиев. Учитывая, что технология прокатки, в частности сплавов AMg5 и AMg6, достаточно хорошо изучена, она и была выбрана в

качестве основы для экспериментальных исследований по получению листовых деформированных полуфабрикатов из нового сплава системы Al–Mg, экономнолегированного скандием, с добавками циркония, хрома и марганца.

Исследованиям в области создания таких материалов и изучению свойств изделий, производимых из них, посвящено много научных публикаций, в том числе и зарубежных [3–21]. С целью более глубокого изучения закономерностей формирования механических и эксплуатационных свойств изделий из алюминиевых сплавов системы Al–Mg, легированных скандием, сотрудниками компании «РУСАЛ» совместно с учеными Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета за последние годы проведен ряд экспериментальных исследований с варьированием химического со-

става сплавов и режимов их обработки и получены опытные партии литых и деформированных полуфабрикатов из них [22].

Цель настоящей работы состояла в определении возможности использования разработанного нового экономнолегированного скандийсодержащего сплава системы Al—Mg для производства плоского проката с требуемым уровнем механических и эксплуатационных свойств.

Методика проведения исследований

В условиях Братского алюминиевого завода были отлиты плоские слитки размерами 560×1360×4520 мм из экспериментального алюминиевого сплава системы Al—Mg, содержащего 94 % Al и 5 % Mg, в котором содержание скандия изменялось в пределах 0,10—0,14 %. От слитков были отрезаны темплеты для получения заготовок прямоугольной формы с фрезерованными гранями для прокатки (рис. 1, а).

Заготовки подвергались гомогенизационному отжигу по следующему режиму:

- нагрев в электропечи до 350 °С со скоростью 1,16 °С/мин;
- выдержка при этой температуре в течение 11 ч;
- повторный нагрев до 425 °С со скоростью 1,25 °С/мин;
- выдержка при этой температуре в течение 8 ч;
- охлаждение на воздухе.

С целью выбора оптимального режима прокатки варьировались исходные размеры заготовки и величины обжатий. Вместе с тем общая схема деформации включала горячую прокатку заготовки толщиной до 40 мм, нагретую до температуры 450 °С, и холодную прокатку горячекатаной полосы до толщины 3 мм (рис. 1, б). Ширина заготовки изменялась от 120 до 200 мм. В качестве оборудования для прокатки использовался стан ДУО 330, имеющий следующие технические характеристики:

Мощность электродвигателя, кВт	90
Напряжение питания сети трехфазное, В.....	380
Частота тока, Гц.....	50
Ширина бочки валков, мм	520
Диаметр валков, мм.....	330
Максимальный развод валков, мм	70
Частота вращения валков, об/мин	10
Максимальное усилие прокатки, МН.....	1,55
Максимальный момент прокатки, МН·м	0,82

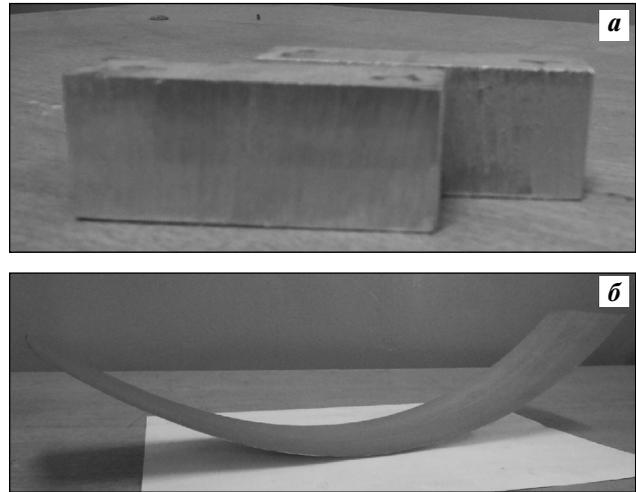


Рис. 1. Заготовки под прокатку (а) и прокатанная полоса (б) из экспериментального сплава

Механические свойства металла (временное сопротивление разрыву (σ_B), предел текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительное удлинение (δ)) определяли на образцах из деформированных и отожженных полос.

Результаты и их обсуждение

Один из вариантов режимов обработки опытного сплава приведен в табл. 1. Анализируя результаты экспериментальных исследований деформационных и энергосиловых параметров, можно отметить следующее. Степень суммарной деформации при прокатке до толщины 3 мм составила $\epsilon_{\Sigma} = 92,5$ %. Вытяжка за проход изменялась в пределах $\lambda_{ед} = 1,04+1,2$.

Анализ деформационных и силовых параметров прокатки показал, что значения усилий и моментов прокатки не достигают допустимых величин, поэтому прокатка при таких режимах обжатий осуществима при заданной энергосиловой нагрузке используемого оборудования. Полученные полосы толщиной 3 мм отжигались при температуре 350 °С и времени выдержки 3 ч.

Исследования механических свойств металла после прокатки и отжига методом растяжения проводились на испытательной машине LFM400 усилием 400 кН в соответствии с ГОСТ 1497-84. Результаты испытаний механических свойств образцов различной толщины в деформированном и отожженном состояниях приведены в табл. 2.

Закономерности изменения механических свойств деформированных полуфабрикатов при прокатке показаны на рис. 2.

Таблица 1

Параметры прокатки экспериментального сплава

Номер прохода	Единичный коэф. вытяжки $\lambda_{ед}$	Температура образца t , °С	Сопротивление деформации σ_s , МПа	Усилие прокатки P , МН	Момент прокатки M , МН·м
1	1,02	450	276,8	0,45	0,042
2	1,03	426	282,9	0,47	0,050
3	1,03	402	290,1	0,50	0,063
4	1,04	378	295,4	0,51	0,063
5	1,04	354	300,5	0,51	0,064
6	1,04	332	305,3	0,50	0,064
7	1,04	312	309,9	0,50	0,064
8	1,04	292	314,3	0,50	0,063
9	1,04	274	318,4	0,50	0,063
10	1,05	257	322,4	0,50	0,062
11	1,05	241	326,1	0,50	0,062
12	1,05	226	330,4	0,50	0,065
13	1,06	212	333,9	0,50	0,064
14	1,06	199	337,3	0,50	0,064
15	1,06	187	340,6	0,50	0,063
16	1,07	176	343,7	0,50	0,063
17	1,07	165	346,8	0,50	0,062
18	1,08	156	349,9	0,50	0,061
19	1,09	148	353,3	0,51	0,063
20	1,10	140	356,7	0,52	0,063
21	1,11	134	360,3	0,54	0,059
22	1,12	129	363,8	0,56	0,058
23	1,14	124	367,6	0,59	0,058
24	1,16	120	371,9	0,63	0,056
25	1,21	117	377,1	0,68	0,057
26	1,12	20	387,3	0,188	0,030
27	1,14	20	401,2	0,190	0,031
28	1,14	20	415,3	0,207	0,033
29	1,14	20	450,1	0,215	0,034

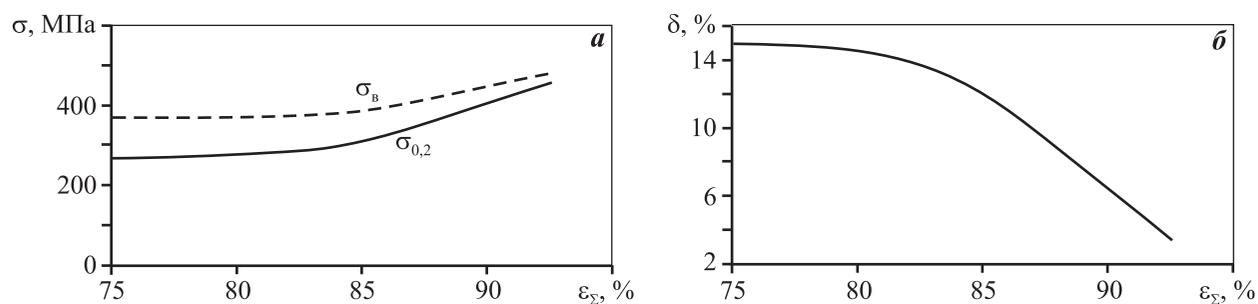


Рис. 2. Влияние степени деформации на прочностные (а) и пластические (б) свойства деформированных полуфабрикатов из опытного сплава

Таблица 2

Механические свойства образцов листового проката из экспериментального сплава

№ образца	Толщина, мм	Состояние	Механические свойства		
			σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	10	Горячедеформированное	369	266	15
2	3	Холоднодеформированное	481	457	3,8
3	3	Отожженное	380	264	16
4	8	Горячедеформированное	372	280	15
5	3	Холоднодеформированное	466	436	4,5
6	3	Отожженное	386	276	15
7	6	Горячедеформированное	387	312	12
8	3	Холоднодеформированное	453	429	5
9	3	Отожженное	390	277	14

Анализ механических свойств полученных полуфабрикатов показал, что уровень прочностных и пластических характеристик достаточно высок: временное сопротивление разрыву достигает для холоднодеформированных образцов $453 \div 481$ МПа, предел текучести металла — $429 \div 457$ МПа, а относительное удлинение — $3,8 \div 5,0$ %. Разница в прочностных свойствах прокатанных образцов (см. табл. 2) обусловлена применением различных величин единичных вытяжек при прокатке и, соответственно, различным упрочнением металла в процессе холодной деформации.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

— при прокатке полос из экспериментального скандийсодержащего алюминиевого сплава с увеличением суммарной степени деформации временное сопротивление разрыву и предел текучести металла растут, а относительное удлинение снижается, что соответствует общим представлениям теории обработки металлов давлением;

— применение отжига после холодной прокатки дало возможность получить хорошие пластические свойства металла (относительное удлинение увеличивается и достигает $14\text{—}16\%$) при достаточно высоких значениях предела текучести (до 277 МПа);

— достигнутый уровень механических свойств позволяет изготавливать деформированные полуфабрикаты в виде листового проката из слитков экспериментального сплава с достаточно низким содержанием скандия для нужд судостроения и автомобильной промышленности.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать режимы литья, прокатки и отжига для изготовления полуфабрикатов из нового сплава системы Al—Mg, содержащего скандий в сравнительно небольших количествах ($0,10\text{—}0,14\%$), и определить уровень и закономерности изменения механических свойств в зависимости от суммарной степени деформации при получении листового проката в различных состояниях (горяче-, холоднодеформированном и отожженном). Применение таких сплавов даст возможность снизить себестоимость продукции, сохранив при этом высокие эксплуатационные характеристики и требуемые прочностные свойства металла. Полученные данные будут востребованы при освоении технологий литья и обработки этих сплавов в промышленных условиях.

Статья подготовлена с использованием результатов работ, выполненных в ходе проекта 03.G25.31.0265 «Разработка экономнолегированных высокопрочных Al—Sc-сплавов для применения в автомобильном транспорте и судоходстве» в рамках Программы реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных Постановлением Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218.

Литература

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вериков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы — материалы современных и высоких технологий будущего //

- Труды ВИАМ: Электрон. науч. журн. 2013. No. 2. С. 1.
2. Горбунов Ю.А. Роль и перспективы редкоземельных металлов в развитии физико-механических характеристик и областей применения деформируемых алюминиевых сплавов // Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии. 2015. Т. 8. No. 5. С. 636—645.
 3. Malopheyev S., Kulitskiy V., Kaibyshev R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an Al—Mg—Sc—Zr alloy // *J. Alloys and Compnd.* 2017. Vol. 698. P. 957—966.
 4. Kang W., Li H.Y., Zhao S.X., Han Y., Yang C.L., Ma G. Effects of homogenization treatments on the microstructure evolution, microhardness and electrical conductivity of dilute Al—Sc—Zr—Er alloys // *J. Alloys and Compnd.* 2017. Vol. 704. P. 683—692.
 5. Roumina R., Sinclair C.W. Recovery kinetics in the presence of precipitates: The softening response of an Al—Mg—Sc alloy // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 111—121.
 6. Krug M.E., Werber A., Dunand D.C., Seidman D.N. Core—shell nanoscale precipitates in Al—0,06at.%Sc microalloyed with Tb, Ho, Tm or Lu // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 134—145.
 7. De Luca A., Dunand D.C., Seidman D.N. Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al—Sc—Er—Zr—Si alloy with a high Zr/Sc ratio // *Acta Mater.* 2016. Vol. 119. P. 35—42.
 8. Riddle Y.W., Sanders Jr. T.H. A study of coarsening, recrystallization, and morphology of microstructure in Al—Sc—(Zr)—(Mg) alloys // *Metal. Mater. Trans. A.* 2004. Vol. 35A. P. 341—350.
 9. Zhu H., Dahle A.K., Ghosh A.K. Effect of Sc and Zn Additions on microstructure and hot formability of Al—Mg sheet alloys // *Metal. Mater. Trans. A.* 2009. Vol. 40A. P. 598—608.
 10. Shi C., Zhang L., Wu G., Zhang X., Chen A., Tao J. Effects of Sc addition on the microstructure and mechanical properties of cast Al—3Li—1,5Cu—0,15Zr alloy // *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A680. P. 232—238.
 11. Pedro Henrique R. Pereira, Ying Chun Wang, Yi Huang, Terence G. Langdon. Influence of grain size on the flow properties of an Al—Mg—Sc alloy over seven orders of magnitude of strain rate // *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A685. P. 367—376.
 12. Mondol S., Alamb T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K. Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy // *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A687. P. 221—231.
 13. Li M., Pan Q., Shi Y., Sun X., Xiang H. High strain rate superplasticity in an Al—Mg—Sc—Zr alloy processed via simple rolling // *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. A687. P. 298—305.
 14. Buranova Yu., Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S.V., Wilde G. Al₃(Sc, Zr) — based precipitates in Al—Mg alloy: Effect of severe deformation // *Acta Mater.* 2017. Vol. 124. P. 210—224.
 15. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 // *Изв. Самарского научного центра РАН.* 2014. Т. 16. No. 4. С. 256—260.
 16. Иброхимов С.Ж., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н. Окисление твердого алюминиево-магниевого сплава АМг4, легированного скандием // *Докл. АН Респ. Таджикистан.* 2013. Т. 56. No. 6. С. 472—475.
 17. Филатов Ю.А. Различные подходы к реализации упрочняющего эффекта от добавки скандия в деформируемых сплавах на основе системы Al—Mg—Sc // *ВИЛС: Технология легких сплавов.* 2009. No. 3. С. 42—45.
 18. Филатов Ю.А. Деформируемые сплавы на основе системы Al—Mg—Sc // *МиТОМ.* 1996. No. 6. С. 33—36.
 19. Филатов Ю.А. Деформируемые Al—Mg—Sc-сплавы и возможные области их применения // *Перспект. материалы.* 1996. No. 5. С. 45—49.
 20. Кузнецов Г.М., Побежимов П.П., Нефедова Л.П., Белов Е.В. Особенности формирования структуры и свойств литейных Al—Mg-сплавов, легированных скандием // *МиТОМ.* 1996. No. 6. С. 30—32.
 21. Дриц М.Е., Каданер Э.С., Добаткина Т.В., Туркина Н.И. О характере взаимодействия скандия с алюминием в богатой алюминием части системы // *Изв. АН СС-СР.* 1973. No. 4. С. 213—217.
 22. Якивьяк О.В., Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Фролов В.Ф., Крохин А.Ю., Безруких А.И., Фролов В.А. Исследование технологичности обработки и свойств проката из алюминиевых сплавов системы Al—Mg, экономно легированных скандием // *Цветные металлы и минералы 2016: Сб. тез. докл. Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. С. 262—263.*

References

1. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye elementy — materialy sovremennykh i vysokikh tekhnologii budushchego [Rare metals and rare-earth elements — materials for modern and future high technologies]. *Trudy VIAM: Elektronnyi nauchnyi zhurnal.* 2013. No. 2. P. 1.
2. Gorbunov Yu.A. Rol' i perspektivy redkozemel'nykh metallov v razvitiy fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik i oblastei primeneniya deformiruemyykh alyuminievyykh

- splavov [The role and prospects of rare earth metals in the development of physical-mechanical characteristics and applications of deformable aluminum alloys]. *Journ SFU. Tekhnika i tekhnologii*. 2015. Vol. 8. No. 5. P. 636 — 645.
3. Malopheyev S., Kulitskiy V., Kaibyshev R. Deformation structures and strengthening mechanisms in an Al—Mg—Sc—Zr alloy. *J. Alloys and Compnd*. 2017. Vol. 698. P. 957—966.
 4. Kang W., Li H.Y., Zhao S.X., Han Y., Yang C.L., Ma G. Effects of homogenization treatments on the microstructure evolution, microhardness and electrical conductivity of dilute Al—Sc—Zr—Er alloys. *J. Alloys and Compnd*. 2017. Vol. 704. P. 683—692.
 5. Roumina R., Sinclair C.W. Recovery kinetics in the presence of precipitates: The softening response of an Al—Mg—Sc alloy. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 111—121.
 6. Krug M.E., Werber A., Dunand D.C., Seidman D.N. Core—shell nanoscale precipitates in Al—0,06at.%Sc microalloyed with Tb, Ho, Tm or Lu. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 134—145.
 7. De Luca A., Dunand D.C., Seidman D.N. Mechanical properties and optimization of the aging of a dilute Al—Sc—Er—Zr—Si alloy with a high Zr/Sc ratio. *Acta Mater*. 2016. Vol. 119. P. 35—42.
 8. Riddle Y.W., Sanders Jr. T.H. A study of coarsening, recrystallization, and morphology of microstructure in Al—Sc—(Zr)—(Mg) alloys. *Metal. Mater. Trans. A*. 2004. Vol. 35A. P. 341—350.
 9. Zhu H., Dahle A.K., Ghosh A.K. Effect of Sc and Zn Additions on microstructure and hot formability of Al—Mg sheet alloys. *Metal. Mater. Trans. A*. 2009. Vol. 40A. P. 598—608.
 10. Shi C., Zhang L., Wu G., Zhang X., Chen A., Tao J. Effects of Sc addition on the microstructure and mechanical properties of cast Al—3Li—1,5Cu—0,15Zr alloy. *Mater. Sci. Eng*. 2017. Vol. A680. P. 232—238.
 11. Pedro Henrique R. Pereira, Ying Chun Wang, Yi Huang, Terence G. Langdon. Influence of grain size on the flow properties of an Al—Mg—Sc alloy over seven orders of magnitude of strain rate. *Mater. Sci. Eng*. 2017. Vol. A685. P. 367—376.
 12. Mondol S., Alamb T., Banerjee R., Kumar S., Chattopadhyay K. Development of a high temperature high strength Al alloy by addition of small amounts of Sc and Mg to 2219 alloy. *Mater. Sci. Eng*. 2017. Vol. A687. P. 221—231.
 13. Li M., Pan Q., Shi Y., Sun X., Xiang H. High strain rate superplasticity in an Al—Mg—Sc—Zr alloy processed via simple rolling. *Mater. Sci. Eng*. 2017. Vol. A687. P. 298—305.
 14. Buranova Yu., Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S.V., Wilde G. Al₃(Sc, Zr) — based precipitates in Al—Mg alloy: Effect of severe deformation. *Acta Mater*. 2017. Vol. 124. P. 210—224.
 15. Ibrokhimov S.Zh., Eshov B.B., Ganiev I.N., Ibrokhimov N.F. Vliyanie skandiya na fiziko-khimicheskie svoistva splava AMg₄ [Influence scandium on the physicochemical properties of the alloy AMg₄]. *Izvestiya Samarskogo nauchno-gosudarstvennogo tsentra RAN*. 2014. Vol. 16. No. 4. P. 256—260.
 16. Ibrokhimov S.Zh., Eshov B.B., Ganiev I.N. Okislenie tverdogo alyuminievo-magnievogo splava AMg₄, legirovannogo skandiem [Oxidation of a hard aluminum-magnesium alloy AMg₄, alloyed with scandium]. *Doklady AN Respubliki Tadzhhikistan*. 2013. Vol. 56. No. 6. P. 472—475.
 17. Filatov Yu.A. Razlichnye podkhody k realizatsii uprochnyayushchego effekta ot dobavki skandiya v deformiruemyykh splavakh na osnove sistemy Al—Mg—Sc [Various approaches to realization of the strengthening effect resulted from scandium addition made to wrought Al—Mg—Sc system based alloys]. *VILS: Tekhnologiya legkikh splavov*. 2009. No. 3. P. 42—45.
 18. Filatov Yu.A. Deformiruemye splavy na osnove sistemy Al—Mg—Sc [Wrought Al—Mg—Sc system base alloys]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 1996. No. 6. P. 33—36.
 19. Filatov Yu.A. Deformiruemye Al—Mg—Sc-splavy i vozmozhnye oblasti ikh primeneniya [Deformable Al—Mg—Sc alloys and possible areas of their application]. *Perspektivnye materialy*. 1996. No. 5. P. 45—49.
 20. Kuznetsov G.M., Pobezhimov P.P., Nefedova L.P., Belov E.V. Osobennosti formirovaniya struktury i svoystv liteinykh Al—Mg-splavov, legirovannykh skandiem [Features of the formation of the structure and properties of cast Al—Mg alloys doped with scandium]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 1996. No. 6. P. 30—32.
 21. Drita M.E., Kadaner E.S., Dobatkina T.V., Turkina N.I. O kharaktere vzaimodeistviya skandiya s alyumi-niem v bogatoi alyuminiem chasti sistemy [On the nature of the interaction of scandium with aluminum in the aluminum-rich part of the system]. *Izv. AN SSSR*. 1973. No. 4. P. 213—217.
 22. Yakiv'yuk O.V., Sidelnikov S.B., Dovzhenko N.N., Frolov V.F., Krokhin A.Yu., Bezrukikh A.I., Frolov V.A. Issledovanie tekhnologichnosti obrabotki i svoystv prokata iz alyuminievykh splavov sistemy Al—Mg, ekonomno legirovannykh skandiem [Research of manufacturability of processing and properties of hire from aluminum alloys of system Al—Mg, economically alloyed with scandium]. In: *Tsvetnyye metally i mineraly 2016*. Krasnoyarsk: Nauchno-innovatsionnyy tsentr, 2016. P. 262—263.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КРЕМНИЯ НА УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТВЕРДОСТЬ СПЛАВА Al–1%Fe–0,3%Zr

© 2018 г. Н.А. Белов, Н.О. Короткова, А.Н. Алабин, С.С. Мишуров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ОК «РУСАЛ», г. Москва

Статья поступила в редакцию 11.07.17 г., доработана 07.11.17 г., подписана в печать 16.11.17 г.

Расчетными методами с помощью программного обеспечения Thermo-Calc проанализированы изотермические сечения диаграммы сплава Al–Fe–Si–Zr при температурах 450 °C и 600 °C, а также политермические сечения при концентрациях кремния до 2 мас.% и циркония до 1 мас.%. Показано, что в равновесных условиях благоприятного фазового состава, состоящего из алюминиевого твердого раствора (Al), фазы Al_8Fe_2Si и Zr, полностью входящего в состав твердого раствора (Al) в процессе получения литой заготовки, можно добиться при концентрациях кремния 0,27–0,47 мас.%. Для реализации в неравновесных условиях вышеперечисленных структурных составляющих и обеспечения вхождения Zr в состав (Al) экспериментальные слитки получали при повышенной скорости охлаждения (более 10 К/с). Металлографический анализ литой структуры экспериментальных образцов выявил желательную структуру при содержаниях в сплаве 0,25 мас.% Si и 0,3 мас.% Zr. Микроструктура сплава Al–1%Fe–0,3%Zr–0,5%Si также содержит эвтектику (Al) + Al_8Fe_2Si , но при ступенчатом отжиге при 600 °C отмечена частичная трансформация фазы Al_8Fe_2Si в Al_3Fe . Структура сплава с 0,25 мас.% Si в состоянии отжига при 600 °C содержит фрагментированные частицы вырожденной эвтектики (Al) + Al_8Fe_2Si по границам дендритных ячеек. Установлено, что соотношение Si : Fe = 1 : 2 в сплаве оказывает положительное влияние на его механические свойства, особенно на твердость, без существенного снижения удельной электропроводности в процессе отжига, что объясняется образованием в структуре частиц фазы Al_8Fe_2Si компактной морфологии. Более того, кремний ускоряет распад твердого раствора по цирконию, о чем свидетельствуют экспериментальные графики зависимости твердости и удельного электросопротивления от степени отжига. С помощью функции оптимизации при заданных параметрах твердости и удельного электросопротивления наилучший комплекс свойств показал сплав Al–1%Fe–0,3%Zr–0,25%Si в состоянии отжига при 450 °C.

Ключевые слова: электрическое сопротивление, электротехнический алюминий, наночастицы Al_3Zr ($L1_2$), фаза Al_8Fe_2Si , термическая обработка.

Белов Н.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТИХОМ) МИСиС, вед. инженер кафедры обработки металлов давлением (ОМД) МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Короткова Н.О. – аспирант, инженер кафедры ОМД МИСиС. E-mail: darkhorex@mail.ru.

Алабин А.Н. – руководитель проекта технической дирекции ОК «РУСАЛ» (121096, г. Москва ул. Василисы Кожиной, 1). E-mail: alex_alabin@mail.ru.

Мишуров С.С. – вед. инженер кафедры ОМД МИСиС. E-mail: mishurovs@mail.ru.

Для цитирования: Белов Н.А., Короткова Н.О., Алабин А.Н., Мишуров С.С. Влияние добавки кремния на удельное электросопротивление и твердость сплава Al–1%Fe–0,3%Zr // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 50–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-50-58.

Belov N.A., Korotkova N.O., Alabin A.N., Mishurov S.S.

Effect of silicon addition on specific electrical resistivity and hardness of Al–1%Fe–0,3%Zr alloy

Calculation methods and Thermo-Calc software were used to analyze isothermal sections of the Al–Fe–Si–Zr alloy diagram at 450 °C and 600 °C, and polythermal sections at the concentrations of silicon up to 2 wt.% and zirconium up to 1 wt.%. It has been shown that a favorable phase composition consisting of an aluminum solid solution (Al) and an Al_8Fe_2Si phase with zirconium contained in a solid solution (Al) can be achieved under equilibrium conditions when making a cast section at silicon concentrations of 0,27–0,47 wt.%. In order to implement the process under non-equilibrium conditions of the abovementioned structural components and to ensure Zr inclusion in the (Al) composition, test ingots were made at an increased cooling rate (over 10 K/s). The metallographic analysis of the sample cast structure revealed the desired structure at 0,25 wt.% of Si and 0,3 wt.% of Zr in the alloy. The Al–1%Fe–0,3%Zr–0,5%Si alloy microstructure also contains the (Al) + Al_8Fe_2Si eutectic, but it is observed that the Al_8Fe_2Si phase is partially transformed into Al_3Fe in step annealing at 600 °C. The structure of the alloy with 0,25 wt.% of silicon in the T600 state contains fragmented particles of the (Al) + Al_8Fe_2Si degenerate eutectic along the boundaries of dendritic cells. It has been found that the Si : Fe = 1 : 2 ratio in

the alloy has a positive effect on its mechanical properties, especially hardness, without any significant conductivity reduction in the annealing process. This effect is explained by compact morphology formation in the structure of Al_8Fe_2Si phase particles. Moreover, silicon accelerates solid solution decomposition in terms of zirconium, as shown by the experimental graphs of hardness and resistivity dependence on the annealing step. Using the optimization function for the given hardness and resistivity parameters, the $Al-1\%Fe-0,3\%Zr-0,25\%Si$ alloy demonstrated the best set of properties in the T450 state.

Keywords: electrical resistance, electrical aluminum, Al_3Zr ($L1_2$) nanoparticles, Al_8Fe_2Si phase, heat treatment.

Belov N.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of foundry technologies and material art working (FT&MAW), Chief engineer, Department of metal deformation process, National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Korotkova N.O. – Postgraduate student, Department of metal deformation process, NUST «MISIS». E-mail: darkhopex@mail.ru.

Alabin A.N. – Project manager of technical management, UC «RUSAL» (121096, Russia, Moscow, Vasilisyi kozhinoy ul, 1). E-mail: alex_alabin@mail.ru.

Mishurov S.S. – Chief engineer, Department of metal deformation process, NUST «MISIS». E-mail: mishurovs@mail.ru.

Citation: Belov N.A., Korotkova N.O., Alabin A.N., Mishurov S.S. Vliyaniye dobavki kremniya na udel'noye elektrosoprotivlenie i tverdosť splava $Al-1\%Fe-0,3\%Zr$. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 50–58.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-50-58.

Введение

Основными контролируемыми свойствами алюминия электротехнического назначения являются удельное электросопротивление (УЭС), прочность и термостойкость. Известно, что дополнительное легирование алюминия технической чистоты приводит к повышению величины УЭС [1]. Следовательно, выбор легирующих элементов, позволяющих добиться оптимального сочетания основных характеристик, ограничен и требует решения задачи оптимизации. С точки зрения упрочнения и термостойкости наиболее эффективно зарекомендовала себя добавка циркония. При соблюдении технологии деформационно-термической обработки возможно получить оптимальный комплекс прочности и УЭС за счет нивелирования отрицательного влияния железо-содержащих включений на удельную электропроводность. Такой эффект достигается путем выделения циркония из твердого раствора алюминия (Al) в процессе термообработки в виде наночастиц фазы Al_3Zr ($L1_2$) [2]. Также цирконий максимально повышает температуру рекристаллизации деформированной структуры [1, 2]. Однако данная технология требует сложной многоступенчатой термообработки или длительной выдержки [2–4].

По литературным данным [3–7] кремний способствует ускорению распада (Al) по цирконию. Вместе с тем его содержание ограничено на уровне примеси из-за высокой растворимости в (Al) в электротехническом алюминии [1, 4]. Так же, как и кремний, железо является вредной примесью, с одной стороны, снижающей УЭС, а с другой — по-

зволяющей добиться дополнительного упрочнения за счет формирования в структуре кристаллов фазы Al_3Fe [1]. При этом железо обладает незначительной растворимостью в алюминии: 0,005 мас.% при $t = 450$ °C [8].

Также из известно, что при определенном соотношении элементов ($Fe : Si = 2$) можно добиться снижения УЭС с сохранением эффекта упрочнения за счет образования фазового состава благоприятной морфологии [1, 9]. Именно данный процесс является ключевым, что и определило задачи настоящей работы:

- изучение влияния термообработки на УЭС и твердость, коррелируемую с прочностью, слитков системы $Al-Fe-Si-Zr$;
- выявление возможности оптимизации как состава сплава, так и режима отжига.

Методика эксперимента

Основными объектами исследования являлись 4 сплава на базе системы $Al-Fe-Si-Zr$. Выплавка их образцов производилась в печи сопротивления в графитошамотном тигле на базе первичного алюминия А99 (ГОСТ 11069-2001). Цирконий вводился в виде лигатуры $Al-15\%Zr$ (ГОСТ 53777-2010) при температуре заведомо выше ликвидуса ($t = 850 \div 900$ °C) [4, 10]. Железо и кремний добавлялись в виде лигатур $AlFe10$ и $AlSi10^1$ (ГОСТ Р 53777-2010)

¹ Здесь и далее содержание компонентов приводится в мас.%.

Таблица 1
Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав	Концентрация, мас. %			
	Fe	Si	Zr	Al
Al1Fe0,3Zr	0,83	0,01	0,41	Основа
Al1Fe0,3Zr0,25Si	0,87	0,21	0,41	
Al1Fe0,3Zr0,5Si	0,91	0,42	0,40	
Al1Fe0,3Zr1Si	0,93	0,75	0,32	
Al1Fe	1,01	0,01	0,00	



Рис. 1. Экспериментальные образцы (10×40×200 мм) в графитовой изложнице

соответственно. Плоские слитки сечением 10×40 мм (рис. 1) получали литьем в графитовую изложницу. Анализ химического состава сплавов проводился на эмиссионном спектрометре ARL4460, и его результаты приведены в табл. 1.

Отжиг экспериментальных образцов осуществлялся в муфельной электропечи SNOL 8,2/1100 с точностью поддержания температуры ±5 °С в интервале $t = 300\div 600$ °С с шагом 50 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени отжига с последующим охлаждением на воздухе. Режимы отжига представлены в табл. 2.

Для каждой ступени отжига производились измерения основных физико-механических свойств, контролируемых на проволоке электротехнического назначения: удельное электросопротивление и прочность. УЭС рассчитывалась как величина, обратная удельной электрической проводимости, которая, в свою очередь, определялась методом вихревых токов с помощью вихревого структуроскопа ВЭ-26НП. Твердость, коррелируемая с прочностью, оценивалась на универсальном твердомере Wilson Wolpert 930 М при нагрузке 50 Н в течение 15 с.

Таблица 2
Режимы термической обработки экспериментальных образцов системы Al–Fe–Si–Zr

Обозначение	Режим отжига	
	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
T200	200	3
T250	200 + 250	3
T300	250 + 300	3
T350	300 + 350	3
T400	350 + 400	3
T450	400 + 450	3
T500	450 + 500	3
T550	500 + 550	3
T600	550 + 600	3

Микроструктура экспериментальных образцов изучалась на световом и сканирующем электронных микроскопах — Axio Observer MAT и TESCAN VEGA 3. На этапе пробоподготовки образцов использовалась электролитическая полировка при напряжении 12 В в электролите, содержащем 6 частей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1 часть HClO_4 и 1 часть глицерина. Качественный анализ фазового состава осуществлялся с помощью программы Thermo-Calc в базе TTAL5.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Металлографический анализ литой микроструктуры не выявил присутствия первичных кристаллов фазы Al_3Zr , что говорит о полном вхождении циркония в твердый раствор алюминия (Al) [11–13]. Добавки кремния и железа, напротив, оказывают влияние на литую структуру сплавов (рис. 2) в виде выделений фаз эвтектического происхождения в зависимости от концентрации элементов (в основном, кремния) в сплаве. Выделение метастабильной фазы Al_6Fe в структуре сплава Al1Fe0,3Zr говорит о высокой скорости его кристаллизации [14]. Однако фаза Al_6Fe нестабильна [9] и в ходе термической обработки переходит в стабильную фазу Al_3Fe (см. рис. 2, б). В образце с добавкой 0,25 мас. % Si литая структура содержит твердый раствор (Al) и фазу $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в виде вырожденной эвтектики по границам дендритных ячеек. В процессе термической обработки частицы фазы фрагментируются, и при температуре отжига 600 °С она остается стабильной.

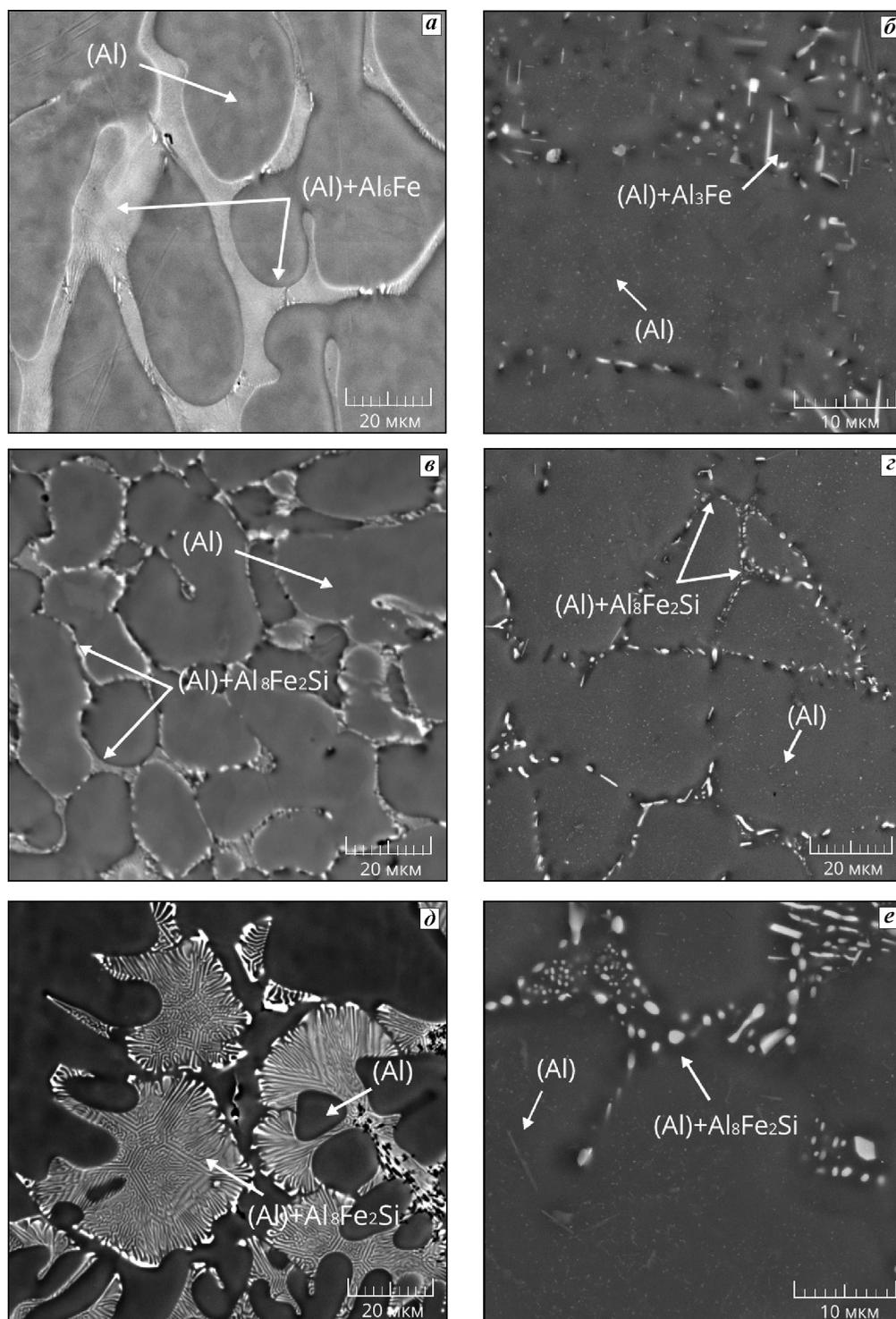


Рис. 2. Структура экспериментальных сплавов: Al1Fe0,3Zr , Al1Fe0,3Zr0,25Si и Al1Fe0,3Zr0,5Si в исходном состоянии (слева) и в состоянии T600 (справа)

Сплав Al1Fe0,3Zr0,5Si также содержит в структуре двойную эвтектику $(\text{Al}) + \text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, что согласуется с литературными данными [15] и говорит о подавлении эвтектической реакции $L \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_5\text{FeSi}$ [9].

В отожженном состоянии при $t = 600^\circ\text{C}$ у сплава с 0,5 мас.% Si заметен частичный переход фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в Al_3Fe игольчатой морфологии [9]. Выделение свободного кремния (Si) в структуре сплава, содержащего 1 мас.% Si, с одной стороны, говорит

о максимальной легированности твердого раствора (Al) [3, 4], с другой, согласно литературным данным [9, 15], — о смещении границ промежуточных реакций и фазовых областей в условиях повышенных скоростей охлаждения, подавлении эвтектических реакций $L \rightarrow (Al) + Al_3FeSi$ и $L \rightarrow (Al) + Al_3FeSi + (Si)$ (соотношение Fe : Si = 1 : 1 [9]) и, как следствие, образовании в структуре фаз Al_8Fe_2Si и

(Si). Стоит отметить, что фаза Al_8Fe_2Si является наиболее благоприятной с точки зрения влияния на физико-механические свойства [3, 8, 15]. У всех экспериментальных сплавов в состоянии Т600 в структуре наблюдается выделение стабильной модификации фазы Al_3Zr ($D0_{23}$) [13, 16–19].

Поскольку железо в силу своей низкой растворимости в (Al) выделяется в виде избыточных Fe-со-

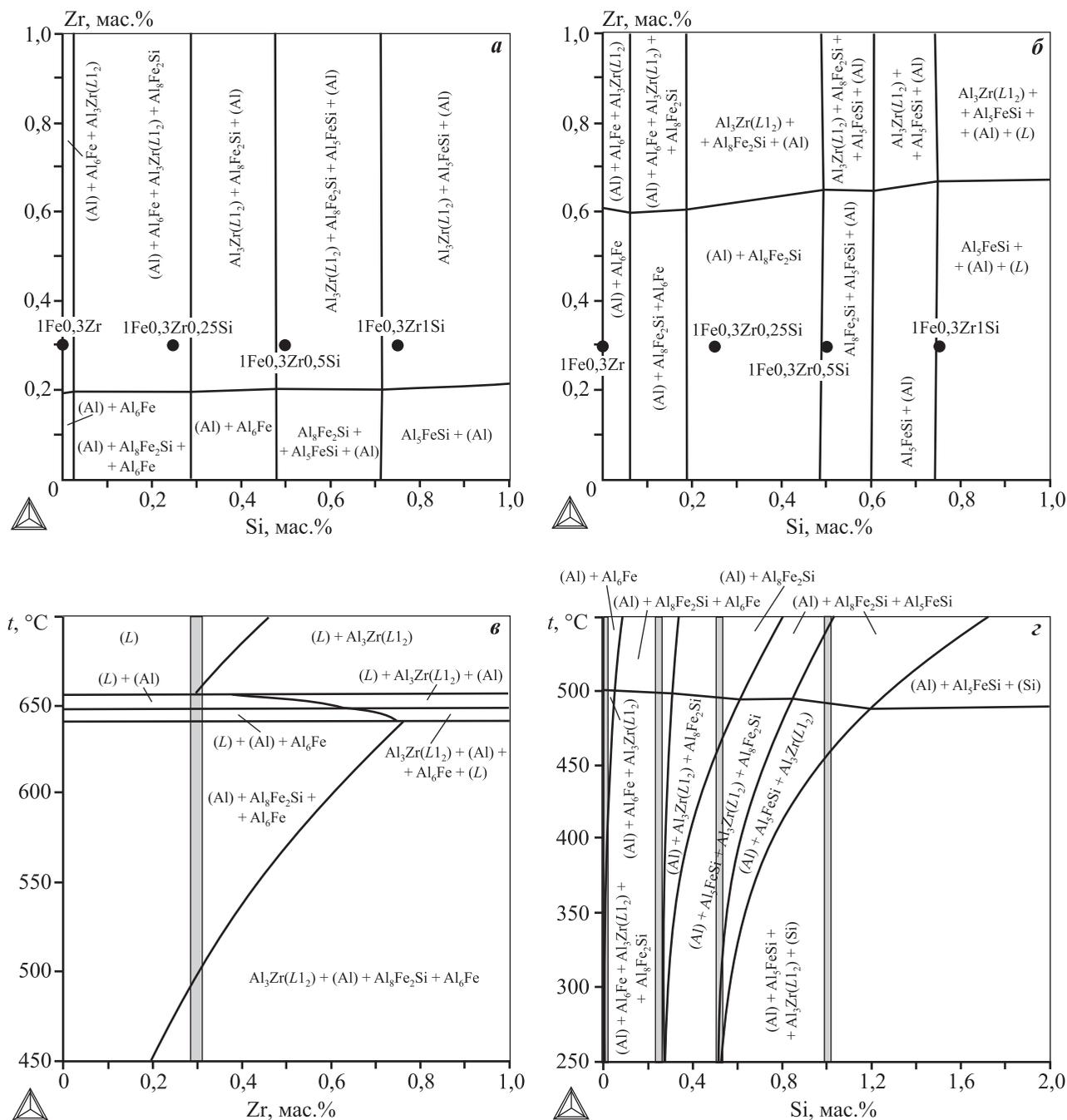


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы Al–Fe–Si–Zr при 450 °C (а) и 600 °C (б); политермические сечения диаграммы Al–Fe–Si–Zr при 1 мас.% Fe, 0,25 мас.% Si (в), 1 мас.% Fe, 0,3 мас.% Zr (г)

держающих фаз [8, 9, 15], а растворимость кремния в (Al) значительно зависит от температуры [4–6, 20, 21], фазовый состав сплавов этой группы может сильно меняться. Описанные аспекты отображают изотермические и политермическое сечения диаграммы Al–Fe–Si–Zr (см. рис. 3) в условиях образования метастабильных фаз Al_3Zr ($L1_2$) и Al_6Fe , что говорит о высокой скорости кристаллизации ($v_c \geq 10$ К/с) [9]. При $t = 450$ °С изотермическое сечение содержит две четырехфазные области: (Al) + Al_6Fe + Al_8Fe_2Si + Al_3Zr и (Al) + Al_8Fe_2Si + Al_5FeSi + Al_3Zr . Однако, как демонстрирует политермическое сечение (см. рис. 3, з), при $t < 450$ °С ожидается появление третьей — (Al) + Al_5FeSi + Al_3Zr + (Si), которая расширяется при понижении температуры из-за уменьшения растворимости (Si) в (Al), как видно из разреза.

Согласно политермическому сечению с переменным содержанием кремния (см. рис. 3, в) появление Al_8Fe_2Si без присутствия других железистых фаз в структуре сплава можно ожидать при содержании кремния ~0,4 мас.% по невариантной перитектической реакции $L + Al_3Fe \rightarrow (Al) + Al_8Fe_2Si$ при равновесном варианте реализации диаграммы [3]. Однако реальная кристаллизация всегда протекает неравновесно, и повышение скорости охлаждения ($v_c \geq 10$ К/с) ведет к сдвигу диаграммы в область меньшей концентрации кремния [9]. Также согласно источникам [14, 15] и результатам анализа литой микроструктуры в сплавах с добавкой Si наблюдается подавление эвтектических реакций $L \rightarrow (Al) + Al_6Fe$, $L \rightarrow (Al) + Al_5FeSi$ и $L \rightarrow (Al) + Al_5FeSi + (Si)$ в присутствии в структуре сплавов фаз Al_8Fe_2Si и (Si), как видно на рис. 2, в и г.

Фазовые и структурные превращения в образцах экспериментальных сплавов в процессе проведения термической обработки оценивались по изменению величины УЭС и твердости.

Зависимость удельного электросопротивления от температуры отжига имеет сложный характер, как это отражает рис. 4, а. Можно сказать, что наиболее высокие значения УЭС фиксируются у сплавов в исходном состоянии, что объясняется максимальной легированностью твердого раствора (Al). У образца $Al1Fe0,3Zr$ величина УЭС не меняется (изменения сопоставимы с погрешностью прибора) до температуры 350 °С. Такой характер зависимости можно объяснить присутствием в твердом растворе (Al) циркония, не оказывающего влияния на изменение УЭС до этой температуры. Падение значений УЭС для кривой $Al1Fe0,3Zr$ после

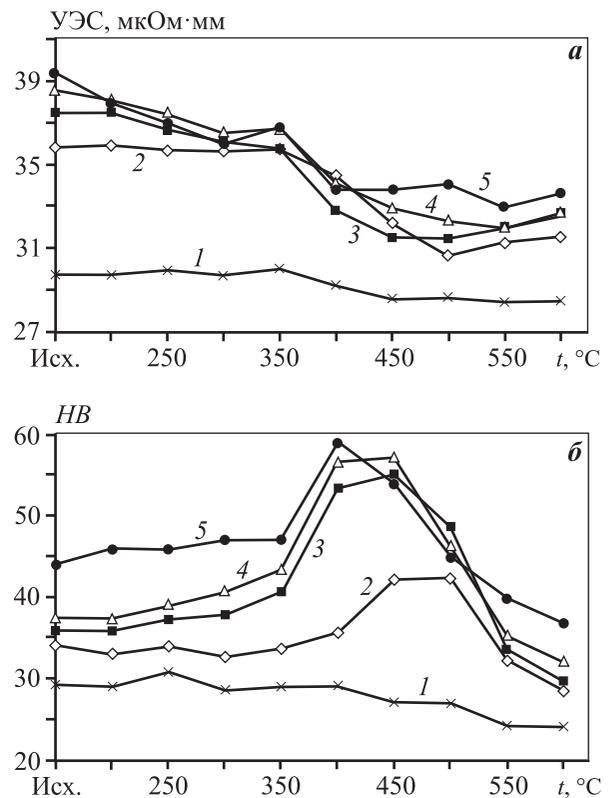


Рис. 4. Графики зависимости УЭС (а) и твердости $НВ$ (б) от степени отжига экспериментальных образцов
1 – $Al1Fe$, 2 – $Al1Fe0,3Zr$, 3 – $Al1Fe0,3Zr0,25Si$,
4 – $Al1Fe0,3Zr0,5Si$, 5 – $Al1Fe0,3Zr1Si$

ступенчатого отжига при 350 °С объясняется началом распада твердого раствора по цирконию [2].

Снижение УЭС для сплавов, в состав которых входит кремний, на ступени Т300 также объясняется началом выделения из твердого раствора (Al) метастабильных частиц Al_3Zr ($L1_2$). В свою очередь, из анализа зависимостей УЭС и $НВ$ (см. рис. 4) от степени отжига можно сделать вывод об ускорении кремнием распада твердого раствора по цирконию, что согласуется с литературными данными [3–5]. Так, для сплавов, содержащих 0,25 и 1 мас.% Si, разница в значениях УЭС между ступенями отжига Т350 и Т400 составляет 3,0 мкОм·мм для каждого, а для образца $Al1Fe0,3Zr$ — 1,3 мкОм·мм. При этом сплав $Al1Fe0,3Zr0,25Si$ имеет более низкое значение УЭС на ступени отжига при 400 °С (32,8 мкОм·мм) по сравнению с $Al1Fe0,3Zr$ (34,5 мкОм·мм). Сплав $Al1Fe$ обладает наименьшим значением УЭС среди всех экспериментальных материалов, поскольку не содержит в своем составе элементов (Zr и Si), имеющих значительную для электропроводности растворимость в твердом растворе (Al).

Сплавы с добавкой кремния характеризуются более высокой твердостью в исходном литом состоянии, чем Al1Fe и Al1Fe0,3Zr, поскольку кремний частично находится в составе твердого раствора. При этом наибольшее значение твердости фиксируется у сплава с максимальной концентрацией кремния (1 мас.%) — 59 НВ при отжиге 400 °С. Образцы с добавкой 0,5 и 0,25 мас.% Si, достигая максимума при 400 °С (57 и 54 НВ соответственно), сохраняют этот показатель и при 450 °С, в то время как сплав с 1 мас.% Si испытывает разупрочнение до 54 НВ. Такой характер зависимости можно объяснить повышением растворимости кремния в твердом растворе (Al) с ростом температуры и его количеством, перешедшим в состав (Al) за счет эвтектических включений, преимущественно у образца Al1Fe0,3Zr1Si. Далее сплавы Al1Fe0,3Zr0,25Si и Al1Fe0,3Zr0,5Si после отжига при 450 °С испытывают разупрочнение — сказывается влияние Si в (Al).

Снижение твердости у сплавов с добавкой циркония после 500 °С объясняется трансформацией частиц фазы Al₃Zr из метастабильной модификации L1₂ в стабильную D0₂₃. Уменьшение твердости сплава Al1Fe можно объяснить фрагментацией железистой фазы Al₆Fe и ее переходом в стабильную Al₃Fe. Сравнивая образцы Al1Fe0,3Zr и Al1Fe0,3Zr0,25Si, можно сделать вывод что при температуре максимального распада твердого раствора (Al) по цирконию (450 °С) [2—5] добавка кремния в количестве 0,25 мас.% приводит к увеличению твердости на 13 НВ и снижению УЭС на 0,7 мкОм·мм. Отжиг по режиму T400 позволяет повысить твердость на 10 НВ у сплава Al1Fe0,3Zr0,25Si

Таблица 3
Результат расчета функции желательности Харрингтона (D)

Сплав	Состояние	УЭС, мкОм·мм	НВ	D
Al1Fe	Исх.	29,7	29	0,258
	T350	30	29	0,253
	T400	29,2	29	0,265
	T450	28,6	27	0,428
Al1Fe0,3Zr	Исх.	35,8	34	0,154
	T350	35,8	34	0,154
	T400	34,5	36	0,217
	T450	32,2	42	0,362
Al1Fe0,3Zr0,25Si	Исх.	37,5	36	0,103
	T350	35,8	41	0,199
	T400	32,8	54	0,441
	T450	31,6	55	0,506
Al1Fe0,3Zr0,5Si	Исх.	38,6	38	0,072
	T350	36,7	43	0,204
	T400	34,1	57	0,471
	T450	32,9	57	0,456
Al1Fe0,3Zr1Si	Исх.	39,4	44	0,058
	T350	36,8	47	0,179
	T400	33,8	59	0,415
	T450	33,8	54	0,387
Удовлетворительный уровень		32,8	45	0,37
Хороший уровень		28,5	65	0,7

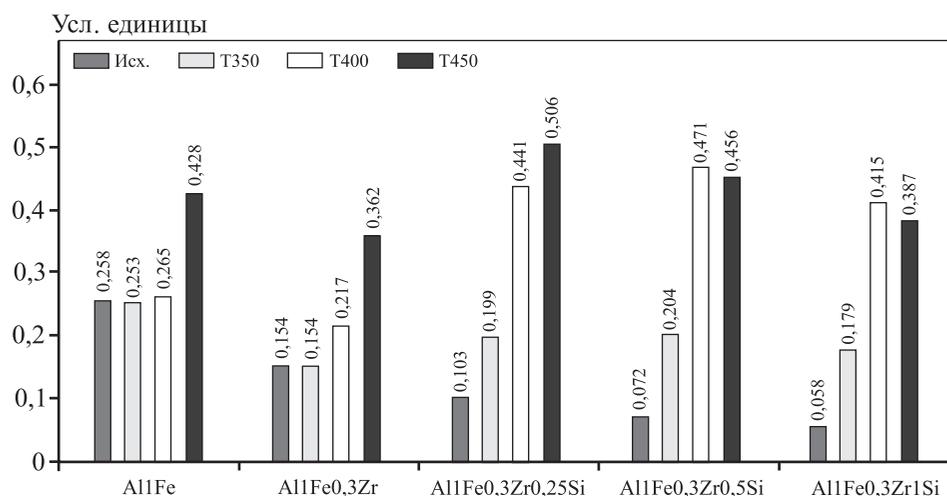


Рис. 5. Обобщенная функция желательности Харрингтона (метод оптимизации)

и на 16 НВ у Al1Fe0,3Zr0,5Si по сравнению с образцом Al1Fe0,3Zr , что говорит о положительном влиянии кремния и согласуется с литературными данными [4] об ускорении им распада твердого раствора по цирконию.

По совокупности полученных экспериментальных результатов для определения наилучшего сочетания УЭС и НВ для сплавов анализируемых составов использовалась функция желательности Харрингтона (D) [22]. Поскольку ее расчет предполагает определение уровней свойств, то в качестве ориентира были выбраны значения УЭС, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р МЭК 62004-2014. Так как после состояния Т450 все сплавы имеют тенденцию к разупрочнению, более высокие температуры отжига не рассматривались. Для расчета были заданы средний уровень свойств 0,37 (НВ — 45 и УЭС — 32,8 мкОм·мм) и хороший уровень 0,7 (НВ — 65 и УЭС — 28,5 мкОм·мм.) Как видно из данных рис. 5 и табл. 3, по совокупности характеристик твердости и удельного электросопротивления наилучшим образом показал себя сплав состава Al1Fe0,3Zr0,25Si в состоянии Т450.

Выводы

1. Изучено влияние отжига на электросопротивление и величину твердости слитков сплавов системы Al—Fe—Si—Zr , содержащих 1 мас.% железа, 0,3 мас.% циркония и 0,25—1,0 мас.% кремния.

2. Показано, что уже при небольших концентрациях кремния (0,25 мас.%) можно ожидать ускоренного распада твердого раствора алюминия (Al) по цирконию, а также фрагментации фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в процессе термообработки, что положительно сказывается на УЭС уже при температуре ступенчатого отжига 400 °С. Большее содержание кремния (0,5 и 1,0 мас.%) в сплаве негативно сказывается на величине УЭС за счет как повышения растворимости кремния в (Al), так и частичного перехода фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ в Al_3Fe игольчатой морфологии.

3. Экспериментальными методами показано положительное влияние добавки кремния на величину твердости (НВ), коррелируемую с прочностью, за счет ускорения распада по цирконию и присутствия в сплаве частиц фазы $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ компактной морфологии в отожженном состоянии при соотношении $\text{Fe} : \text{Si} = 1 : 4$ в условиях ускоренного затвердевания литой заготовки.

4. С помощью функции оптимизации по сово-

купности полученных экспериментальных данных определено оптимальное сочетание основных контролируемых свойств проводниковых сплавов — УЭС и прочности. Наилучшими характеристиками обладает сплав с добавкой 0,25 мас.% Si (Al1Fe0,3Zr0,25Si) после ступенчатого отжига по режиму Т450.

Статья подготовлена в рамках Соглашения № 11.7172.2017/8.9 «Исследования в области синтеза конструкционных и функциональных материалов на основе алюминия и железа, функционально-градиентных покрытий нового поколения и создание новых подходов их диагностики».

Литература/References

1. Воронцова Л.А. Алюминий и алюминиевые сплавы в электротехнических изделиях. М.: Энергия, 1971; Vorontsova L.A. Alyuminii i alyuminievye splavy v elektrotekhnicheskikh izdeliyakh [Aluminium and aluminum alloys in electrical products]. Moscow: Energiya, 1971.
2. Белов Н.А., Алабин А.Н., Прохоров А.Ю. Влияние добавки циркония на прочность и электросопротивление холоднокатаных алюминиевых листов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2009. No. 4. С. 42—47; Belov N.A., Alabin A.N., Prohorov A. Yu. Vliyanie dobavki cirkoniya na prochnost i ehlektrosoprotivlenie holodnokatanykh alyuminievykh listov [The influence of zirconium addition on the strength and electrical resistance of cold-rolled aluminum sheets]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2009. No. 4. P. 42—47.
3. Alabin A., Belov N. Effect of iron and silicon on strength and electrical resistivity of Al—Zr wire alloys. In: *Proc. 13-th Inter. Conf. on Aluminum Alloys*. (ICAA13). Pittsburgh: Wiley, 2012. P. 1539—1544.
4. Алабин А.Н., Белов Н.А., Короткова Н.О., Самошина М.Е. Влияние отжига на электросопротивление и упрочнение низколегированных сплавов системы Al—Zr—Si . *МИТОМ*. 2016. No. 9. С. 16—20; Alabin A.N., Belov N.A., Korotkova N.O., Samoshina M.E. Vliyanie otzhiga na ehlektrosoprotivlenie i uprochnenie nizkolegirovannykh splavov sistemy Al—Zr—Si [The effect of annealing on electrical resistivity and hardening of low-alloy alloys of the Al—Zr—Si system]. *MITOM*. 2016. No. 9. P. 16—20.
5. Booth-Morrison C., Mao Z., Diaz M., Dunand D.C., Wolverton C., Seidman D.N. Role of silicon in accelerating the nucleation of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ precipitates in dilute Al—Sc—Zr alloys. *Acta Mater*. 2012. No. 60. P. 4740—4752.
6. Liu Ya., Tang M., Wu Ch., Wang J., Su X. Progress on phase equilibria of the Al—Si—Zr system at 700 and 900 °C. *J. Alloys and Compounds*. 2017. No. 693. P. 357—365.

7. Gao T., Ceguerra A., Breen A., Liu X., Wu Y., Ringer S. Precipitation behaviors of cubic and tetragonal Zr-rich phase in Al—(Si—)Zr alloys. *J. Alloys and Compounds*. 2016. No. 674. P. 125—130.
8. Энтони У.У., Элиот Ф.Р., Болл М.Д. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справ. изд. Под ред. Дж.Е. Хэтча. Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1989; *Entoni U.U., Eliot F.R., Boll M.D. Alyuminii. Svoistva i fizicheskoe metallovedenie* [Aluminum. Properties and physical metallurgy]: Reference book (Ed. J.E. Hatch). Moscow: Metallurgiya, 1989.
9. Belov N.A., Aksenov A.A., Eskin D.G. Iron in aluminum alloys: impurity and alloying element. London: Francis and Taylor, 2002.
10. Uliasz P., Knych T., Mamala A., Smyrak B. Investigation in properties' design of heat resistant Al—Zr—Sc alloy wires assigned for electrical application' in aluminum alloys: their physical and mechanical properties (Eds. J. Hirsch. B. Scrotzki, G. Gottstein). In: *Proc. 11-th Inter. Conf. on Aluminum Alloys* (ICAA11). Germany, Aachen, 2008. P. 248—255.
11. Deschamp A., Guyo P. In situ small-angle scattering study of the precipitation kinetics in an Al—Zr—Sc alloy. *Acta Mater.* 2007. No. 55. P. 2775—2783.
12. Booth-Morrison C., Seidman D. N., Dunand D.C. Effect of Er additions on ambient and high-temperature strength of precipitation-strengthened Al—Zr—Sc—Si alloys. *Acta Mater.* 2012. No. 60. P. 3643—3654.
13. Zadirli E., Tecer H., Sahin M., Yılmaz E., Kirindi T., Гьндьз М. Effect of heat treatments on the microhardness and tensile strength of Al—0,25 wt.% Zr alloy. *J. Alloys and Compnd.* 2015. No. 632. P. 229—237.
14. Guo C., Du Z., Li C., Zhang B., Tao M. Thermodynamic description of the Al—Fe—Zr system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2008. No. 32 P. 637—649.
15. Moustafa M.A. Effect of iron content on the formation of β -Al₃FeSi and porosity in Al—Si eutectic alloys. *J. Mater. Proces. Technol.* 2009. No. 209. P. 605—610.
16. Mahmoud A.E., Mahfouz M.G., Gad-Elrab H.G. Influence of zirconium on the grain refinement of Al 6063 alloy. *J. Eng. Res. Appl.* 2014. P. 188—194.
17. Беспалов В.М. Исследование совмещенных процессов обработки сплавов системы Al—Zr для получения длинномерных деформированных полуфабрикатов электротехнического назначения: Авторефер. дис. канд. техн. наук. Красноярск: СФУ, 2014; *Bespalov V.M. Issledovanie sovmeshchennyh processov obrabotki splavov sistemy Al—Zr dlya polucheniya dlinnomernyh deformirovannyh polufabrikatov ehlektrotekhnicheskogo naznacheniya* [Research of the combined processes of processing of alloys of the Al—Zr system for obtaining long-dimensioned deformed semifinished products of electrotechnical]: Abstr. of Diss. PhD. Krasnoyarsk: SibFU, 2014.
18. Deng Y., Yin Zh., Pan Q., Xu G., Duan Yu., Wang Y. Nano-structure evolution of secondary Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) particles during superplastic deformation and their effects on deformation mechanism in Al—Zn—Mg alloys. *J. Alloys and Compnd.* 2017. No. 695. P. 142—153.
19. Taendl J., Orthacker A., Amenitsch H., Kothleitner G., Poletti C. Influence of the degree of scandium supersaturation on the precipitation kinetics of rapidly solidified Al—Mg—Sc—Zr alloys. *Acta Mater.* 2016. No. 117. P. 43—50.
20. Lin Y.C., Xia Yu.-Chi., Qiang Jiang Yu., Hua-Min Zhou, Lei-Ting Li. Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep aging. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. No. 565. P. 420—429.
21. Muggerrud A. Marie F., Mørtzell E. A., Li Ya., Holmestad R. Dispersoid strengthening in AA3xxx alloys with varying Mn and Si content during annealing at low temperatures. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. No. 567. P. 21—28.
22. Harrington E. The desirability function. *Industrial Quality Control.* 1965. No. 21. P. 494—498.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛЬЦИЯ В СПЛАВАХ: ОТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДО ЛЕГИРОВАНИЯ

© 2018 г. **Е.А. Наумова**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
Московский государственный технологический университет (МГТУ) «Станкин»

Статья поступила в редакцию 09.10.17 г., подписана в печать 30.10.17 г.

Кальций является одним из самых распространенных, а следовательно, дешевых металлов на Земле. Долгое время его применяли для модифицирования и легирования сплавов тяжелых металлов, в частности свинца и меди. В качестве модификатора его используют в чугунах и сталях. Сравнительно недавно кальций стали применять для легирования легких сплавов на основе алюминия и магния. В настоящем обзоре рассмотрены области применения металлического кальция, его влияние на структуру и свойства разных сплавов. За последние несколько лет были проведены систематические исследования сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики и установлено, что они обладают литейными свойствами не хуже, чем у силуминов, также их можно подвергать горячей и холодной прокатке с высокими степенями деформации. Были построены тройные и более сложные диаграммы состояния систем, включающих кальций, исследованы многокомпонентные сплавы на их основе. Все это позволило наметить несколько групп новых перспективных Ca-содержащих алюминиевых сплавов: (1) сплавы, упрочняемые без закалки за счет выделения при отжиге наноразмерных частиц фаз Al_3Zr , Al_3Sc и $Al_3(Zr,Sc)$; (2) высокопрочные сплавы, легированные традиционными элементами-упрочнителями алюминиевого твердого раствора, цинком и магнием; (3) сплавы композитного типа, имеющие в структуре более 20 % эвтектических интерметаллидов. Все эти материалы имеют пониженную плотность, улучшенный комплекс эксплуатационных свойств, повышенную коррозионную стойкость и высокую технологичность при производстве литых и деформированных полуфабрикатов.

Ключевые слова: кальций, сплавы, модифицирование, легирование, комплекс свойств, технологичность, применение.

Наумова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4); доцент кафедры композиционных материалов МГТУ «Станкин» (127055, г. Москва, Вадковский пер., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Для цитирования: Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 59–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.

Naumova E.A.

Using calcium in alloys: from modification to alloying

Calcium is one of the most common and, therefore, cheap metals on earth. It has long been used for the modification and alloying of heavy metal alloys, in particular lead and copper. As a modifier, it is used in cast irons and steels. More recently calcium started to be used in light alloys based on aluminum and magnesium. This review covers the applications of metallic calcium, its effect on the structure and properties of various alloys. Over the past few years, systematic studies of aluminum-calcium-eutectic alloys have been carried out and it has been found that their casting properties are no worse than that of silumins, and they can be subjected to hot and cold rolling with a high degree of deformation. Threefold and more complex phase diagrams of systems including calcium were constructed, and multicomponent alloys based on them were investigated. All this allowed us to distinguish several groups of new promising calcium-containing aluminum alloys: (1) alloys hardened without quenching due to nanosized Al_3Zr , Al_3Sc and $Al_3(Zr,Sc)$ phase particles precipitated during annealing; (2) high-strength alloys doped with traditional hardening elements of aluminum solid solution, zinc and magnesium; (3) composite-type alloys containing more than 20% of eutectic intermetallics in their structure. These alloys have a reduced density, an improved set of performance properties, increased corrosion resistance and high manufacturability when making cast and deformed semi-finished products.

Keywords: calcium, alloys, modification, alloying, set of properties, manufacturability, application.

Naumova E.A. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of metal forming, National Research and Technological University «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr. 4); Associate prof., Department of composite materials, Moscow State Technological University «Stankin» (127055, Russia, Moscow, Vadkovsky per., 1). E-mail: jan73@mail.ru.

Citation: Naumova E.A. Ispol'zovanie kal'tsiya v splavakh: ot modifitsirovaniya do legirovaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 2. P. 59–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.

Введение

Примерно 60 % всего потребляемого кальция используется в металлургии [1]. Интерес к нему возник у специалистов в середине прошлого века и в настоящее время постоянно увеличивается. Изначально кальций использовался как активный восстановитель при производстве редких и тугоплавких металлов — тория, ванадия, циркония, бериллия, ниобия, урана, тантала и др. [1—3]. Также он широко применяется для модифицирования чугунов, раскисления сталей, бронз и других сплавов. Как легирующий элемент, кальций используется в сплавах свинца для получения антифрикционных материалов системы Pb—Na—Ca, а также сплавов Pb—Ca, служащих для изготовления оболочек электрических кабелей [1, 3—5]. В последнее время кальций все чаще рассматривают как перспективный недорогой элемент для легирования легких сплавов на основе магния и алюминия.

В нашей стране в середине 1956 г. металлический кальций в значительных объемах стал производить Чепецкий механический завод (ОАО «ЧМЗ», г. Глазов, Удмуртия). Там в то время производили металлический уран, при получении которого был необходим кальций [1]. Он относится к щелочно-земельным металлам. Чистый металлический кальций был получен английским физиком Хемфри Дэви в 1808 г. Название происходит от латинского слова *calx* (калькс — «мягкий камень») [2, 4, 5]. Его количество в земной коре довольно велико и составляет 3,38 мас.% [1, 2, 4]. По распространенности он занимает 3-е место среди металлов после алюминия и железа. Порядковый номер кальция 20, атомная масса 40,08 г/моль, температура плавления, по данным разных ученых, находится в интервале от 810 до 851 °С в зависимости от степени чистоты [2]. Например, небольшие количества азота снижают точку плавления кальция на 70 °С.

Кальций — полиморфный металл: согласно [5], до температуры 428 °С устойчива модификация α -Ca с кубической гранцентрированной (ГКЦ) решеткой ($a = 0,558$ нм), а в интервале $t = 443\div 842$ °С существует γ -Ca с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой ($a = 0,448$ нм). В монографии [2] говорится о 3 аллотропных модификациях кальция: до 300 °С существует α -Ca (кубическая), от 300 до 450 °С — β -Ca (ОЦК), а выше 450 °С — γ -модификация. Плотность кальция составляет 1,54 г/см³ (при $t =$

$= 20$ °С), температурный коэффициент линейного расширения — $22 \cdot 10^{-6}$ (в интервале $t = 0\div +300$ °С); теплопроводность при 20 °С — порядка 125,6 Вт/(м·К) [2], твердость по Бринеллю $HB = 170$ МПа; прочность $\sigma_B = 53$ МПа; относительное удлинение $\delta = 7,6$ % [5, 6].

В данном обзоре рассмотрены как уже существующие в промышленности сплавы с кальцием (модификаторы, сплавы на основе свинца, меди, магния), так и новые композиции на основе алюминия.

1. Кальций — модификатор

1.1. Сплавы с кальцием для модифицирования чугуна и стали

Высокопрочный чугун с шаровидным графитом (ЧШГ) по своим прочностным свойствам близок к стали, но значительно превосходит ее по технологичности: выше жидкотекучесть, нет склонности к образованию горячих трещин и др. [7]. Для производства высокопрочного чугуна используют комплексные модификаторы, в состав которых входит кальций [5, 8—10].

Ферросилиций — традиционный, наиболее широко применяемый модификатор на основе кремния не только для чугунов, но и для сталей. Для усиления модифицирующего действия в состав ферросилиция, как правило, дополнительно входят раскислители и десульфуризаторы (барий, алюминий и кальций) [9].

Силикокальций — сплав кальция, кремния и железа — активный комплексный раскислитель и дегазатор стали и чугуна, эффективный десульфатор. Он успешно применяется как для печной, так и для внепечной обработки стали, обеспечивает при высокой степени раскисления минимальное количество и оптимальную форму неметаллических включений [9]. Некоторые марки силикокальция приведены в табл. 1.

Серый чугун с вермикулярным графитом (ЧВГ) наряду с большой прочностью обладает высокими вязкостью и пластичностью, термостойкостью и сопротивляемостью короблению. Он не требует высокочистых по сере и титану шихтовых материалов, мало чувствителен к толщине стенки отливок и по литейным свойствам близок к серому чугуну. По сравнению с ЧШГ он менее склонен к отбелу и усадке [5].

Один из основных комплексных модификаторов для получения ЧВГ имеет следующий со-

Таблица 1
Химический состав силикокальция, мас.% [9]

Марка модификатора	Si	Ca	Al	C	V	Ba	Mn	Ti	Fe
СК30	50,0	30,0	2,0	0,5	—	—	—	—	Ост.
ФСК15А	40–60	10–20	9–13	1,0	—	—	—	—	Ост.
СК7Вд8	30–60	5–1	2,0	2,0	6–10	—	10,0	6	Ост.

Таблица 2
Химический состав инокулянтов для внепечной обработки стали, мас.% [9]

Марка модификатора	Si	Ca	P3M	Al	Ti	Ba	Mg	Fe
FeSiCa12-77Ba	40–45	11–13	7–8	7–8	—	3–4	1–1,5	Ост.
FeSiCa12-77T	40–45	11–13	7–8	7–8	3–4	—	1–1,5	Ост.

став, %¹: Fe—(4,0÷5,5)Ca—4,5Mg—(8,5÷10)Ti—(0,2÷0,3)Ce—(1,0÷1,5)Al—(48÷52)Si [5, 9].

Для предотвращения отбеливания чугуна применяют вторичное модифицирование (так называемое инокулирование). Эффект инокулирования связан с появлением в расплаве частиц карбида кремния, который затем разлагается с образованием свободного углерода, на котором, в свою очередь, кристаллизуются графитовые включения, как на подложке. При этом наиболее часто применяют силикокальций. Распад карбида кремния происходит через 15–20 мин, поэтому из-за длительной выдержки расплава эффект модифицирования может снизиться. Кальций способствует стабилизации карбида кремния, усиливая его модифицирующее действие. Состав типичного модификатора для предотвращения отбеливания чугунов, %: Mn(Zr)—(0,6÷3,0)Ca—(0,6÷6,0)Ba—(1,0÷1,5)Al—(60÷65)Si [5, 9].

Стали модифицируют с целью уменьшения содержания кислорода и неметаллических включений для улучшения структуры, что приводит к повышению прочности, пластичности и ударной вязкости. По масштабам применения в модифицировании стали первое место занимает лигатура силикокальций. В зависимости от марки модификатора содержание Ca в силикокальции находится в пределах от 10 до 37 % [5, 9, 11–21]. Составы некоторых широко используемых модификаторов представлены в табл. 2.

Использование модификаторов с высоким содержанием Ca позволило получить сталь с повышенным уровнем ударной вязкости при пониженных температурах для производства высокопрочных труб. Содержание серы в ней не превышало нескольких тысячных процента [14, 19–21].

Таким образом, модифицирование кальцием позволяет, во-первых, изменить форму неметаллических включений, переводя ее из «опасной» в более благоприятную, глобулярную, исключая образование микротрещин в металле, во-вторых, очистить границы зерен от карбонитридов и тем самым повысить механические характеристики металла.

1.2. Сплавы с кальцием для модифицирования силуминов

Еще с 20-х годов прошлого века известна способность небольших добавок щелочных и щелочно-земельных металлов измельчать структуру алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов). Эвтектика (Al) + Si (где (Al) — алюминиевый твердый раствор) является основой большинства литейных алюминиевых сплавов. В обычных условиях кристаллизации частицы эвтектического кремния имеют вид крупных грубых пластин, что обуславливает низкие пластичность и ударную вязкость [5]. Модифицированные силумины имеют значительно более тонкую структуру, что благоприятно сказывается на комплексе всех механических свойств. Для обеспечения модифицирующего эффекта в расплав необходимо вводить не менее 1,0 % Ca [22, 23]. Но одновременно с этим кальций считается вредной примесью в силуми-

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано иное, содержание элементов приводится в мас.%.

нах, поскольку ничтожно малые его количества приводят к заметному повышению температуры ликвидуса и, как следствие, ухудшению литейных свойств (усиление усадки, увеличение пористости, снижение жидкотекучести и т.д.) [22, 24]. Поэтому использование кальция для модифицирования силицидов довольно ограничено.

2. Кальций — легирующий компонент

2.1. Сплавы на основе свинца, легированные кальцием

Кальций существенно повышает прочность свинца. Было много исследований, посвященных системе Pb—Ca [3, 5, 24]. Показано, что в основном коммерческий интерес представляют сплавы в интервале концентраций Ca до образования соединения Pb₃Ca. Например, уже при добавлении 0,1 % Ca прочность свинца увеличивается с 49 до 274 МПа [5]. В сплавах для производства подшипников необходимо наличие мягкой и твердой составляющих, что реализуется в кальциевых баббитах. Последние являются низколегированными сплавами: суммарная концентрация Ca и Na в них не превышает 2 %. Добавка 1 % Ca приводит к образованию первичных кристаллов Pb₃Ca, которые играют роль твердой составляющей [24]. Баббиты марки БКА применяются для заливки буксовых подшипников трения для вагонов и тендеров железных дорог, а из баббитов БК2 изготавливают вкладыши коренных и шатунных подшипников дизелей и газовых двигателей [24].

В США свинцово-кальциевые сплавы используются для производства оболочек электрических кабелей с 1930 г. [3]. У них высокие значения твердости, прочности и усталостной прочности. Эти свойства достаточно стабильны и достигаются в процессе экструзии за счет выделения из твердого раствора частиц Pb₃Ca, которые укрупняются медленно из-за низкой скорости диффузии кальция. Упрочнение связано с наличием заметной переменной растворимости кальция в свинце в интервале температур от эвтектической до комнатной. Полуфабрикаты из сплава на основе свинца с добавкой 0,03—0,04 % Ca после экструзии при $t = 225\div 250$ °C имеют предел прочности около 280 МПа, а ударную вязкость порядка 105 МПа, что делает их пригодными для широкого промышленного производства оболочек электрических кабелей [3].

Чистый кальций применяется для легирова-

ния свинца для изготовления аккумуляторных пластин и необслуживаемых стартерных свинцово-кислотных аккумуляторов с малым саморазрядом [25, 26].

2.2. Сплавы на основе меди, легированные кальцием

Кальций начали использовать для раскисления меди еще в 1907 г. [3]. В 20-х годах прошлого века его применяли для дегазации медных отливок, из которых затем производили электрические кабели. Кальций малорастворим в меди [24], не меняет ее механические свойства, не снижает электропроводность и предотвращает охрупчивание при отжиге. В обзоре [3] говорится о том, что кальций является более предпочтительным раскислителем для меди, чем кремний, поскольку в значительно меньшей степени влияет на проводимость.

Также кальций был предложен в качестве легирующей составляющей для подшипникового сплава следующего состава, %: (62÷46)Cu—(4÷8)Sn—(3÷10)Zn—(30÷35)Pb—(0,2÷0,5)Ca—(0,1÷3,0)Na [3]. Его вводят в виде Cu—Ca-лигатуры. Добавка 0,4—1,0 % Ca улучшает литейные свойства медных сплавов, снижая их склонность к образованию горячих трещин, поскольку несколько уменьшает температуру ликвидуса и интервал кристаллизации [24].

2.3. Сплавы на основе магния, легированные кальцием

С начала прошлого столетия известно, что добавка нескольких десятых долей процента кальция в магниевые сплавы измельчает их структуру в литом состоянии, снижает окисляемость при литье [27]. Но использовался кальций для легирования магниевых сплавов эпизодически. Возможно, это связано с некоторыми побочными негативными эффектами, возникающими в присутствии кальция. Например, при содержании более 0,5 % Ca увеличивалась хрупкость и снижалась коррозионная стойкость [27, 28].

Кроме того, появились более прочные, но зато и более дорогие сплавы, содержащие неодим, иттрий и торий. В настоящее время вследствие широкого применения магниевых сплавов в областях, где высокая стоимость материалов нежелательна, интерес к кальцию как легирующей добавке возник вновь. Сплавы магния, легированные кальцием, обладают высокими показателями выносливости, ползучести и коррозионной стойкости.

Известно, что добавление к сплавам примерно 0,3 % Ca увеличивает их пластичность за счет измельчения зерна.

В связи с этим в последние годы появилось много публикаций по магниевым сплавам (в том числе на базе систем Mg–Al–Ca и Mg–Zn–Ca), в которых кальций рассматривается как перспективный легирующий компонент [28–49]. Некоторые из магниевых сплавов со значительным содержанием кальция получили маркировку и могут рассматриваться как промышленные, например AX51 (Mg–5Al–1Ca), AX52 (Mg–5Al–2Ca), AX53 (Mg–5Al–3Ca) [30].

В сплавах на основе системы Mg–Al–Ca увеличение сопротивления ползучести при добавлении кальция, как отмечено в работе [31], обусловлено термостойкостью и когерентностью частиц фаз Mg_2Ca и Al_2Ca по отношению к магниевой матрице. Кальций также защищает поверхность расплава за счет взаимодействия со шлаком, тем самым снижая потери металла. В результате сплав с кальцием имеет более высокий предел прочности, чем известный AZ91 [31], при сравнимых жидкотекучести и качественной обработке расплава.

В последнее время опубликовано много работ по изучению системы Mg–Al–Ca [30–41]. Авторы работы [34] провели ее исследование с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), дифрактометрии и металлографического анализа. Полученные ими экспериментальные результаты говорят о необходимости повторно оптимизировать систему Mg–Al–Ca, поскольку обнаружены расхождения с имеющимися версиями. Однако наличие тройной эвтектической точки в магниевом углу подтвердилось при температуре 513 °C.

В работе [34] отмечается, что добавка кальция значительно увеличивает прочность при высоких температурах и сопротивление ползучести. С помощью термического и микроструктурного методов анализа авторы [34] исследовали сплавы системы Mg–Al–Ca, в результате чего была определена проекция ликвидуса (рис. 1). Выявлено, что температура ликвидуса уменьшается с ростом концентраций Ca и Al. Было определено, что затвердевание завершается образованием Mg_2Ca (C14), $(Mg,Al)_2Ca$ (C36) или $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ (A12) эвтектического состава с увеличением содержания алюминия.

Эвтектическая реакция $L \rightarrow \alpha + C36$ протекает при температуре 807 К («седловидная» точка), а с ее

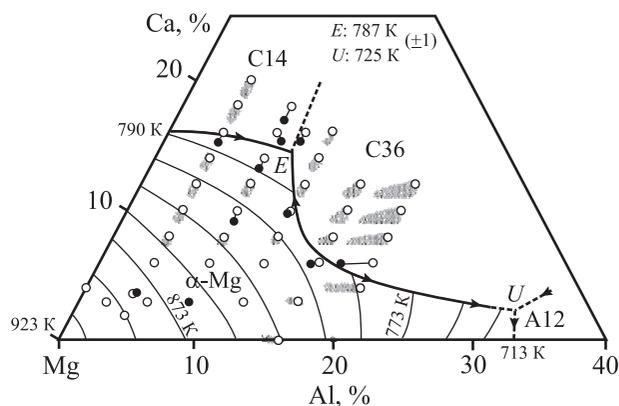


Рис. 1. Проекция ликвидуса системы Mg–Al–Ca в области, богатой магнием, полученная в результате исследований в работе [34]

понижением возможны два невариантных превращения $L \rightarrow \alpha + C14 + C36$ (787 К) и $L + C36 \rightarrow \alpha + A12$ (725 К). Стабильная интерметаллическая фаза C36 $((Mg,Al)_2Ca)$ была обнаружена во время отжига при 573 К образца сплава Mg–5%Al–3%Ca, полученного литьем под давлением.

В работе [35] изучено влияние кальция на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах системы Mg–Al, твердость при комнатной и повышенных (150 и 200 °C) температурах и окисляемость сплавов на воздухе при 460 °C. Исследования проводились на сплавах, содержащих до 9 % Al и до 0,6 % Ca. Выбранные концентрации алюминия соответствовали обычно используемым в промышленных магниевых сплавах на основе системы Mg–Al, а содержание кальция не должно превышать его растворимость в твердом магнии, которая согласно двойной диаграмме состояния Mg–Ca составляла 1,3 % при температуре эвтектики и уменьшалась с понижением температуры. Образцы сплавов подвергались отжигу при 415–420 °C с выдержкой 4 ч и последующей закалке в воде с целью получения пересыщенного твердого раствора на основе магния. Затем проводилось старение при 175 и 200 °C продолжительностью от 30 мин до 256 ч. Было установлено, что добавка кальция задерживает распад пересыщенного твердого раствора, а следовательно, оказывается полезной для упрочнения сплавов системы Mg–Al, причем в большей степени при повышенных температурах и низких концентрациях алюминия.

Влияние кальция на упрочнение сплавов системы Mg–Al можно объяснить, учитывая строение тройной диаграммы состояния Mg–Al–Ca в

области, примыкающей к магниевому углу. При введении кальция в Mg—Al-сплавы в их структуре образуется фаза Al_2Ca , находящаяся в равновесии с магниевым твердым раствором. Эта фаза имеет температуру плавления 1079 °С, которая значительно выше, чем у фазы $Mg_{17}Al_{12}$ (479 °С), находящейся в равновесии с твердым раствором на основе магния в двойной системе, а значит, является более прочной и жаропрочной. Также авторами [35] установлено, что добавление кальция в сплавы на основе системы Mg—Al способствует уменьшению их окисляемости на воздухе при нагревах.

В последнее время сплавы на основе систем Mg—Ca [42—44], Mg—Zn—Ca стали исследовать с точки зрения возможности изготовления биорезорбируемых протезов [42, 45—49]. Модуль упругости и предел текучести при сжатии у Mg-сплавов близок к пределу прочности костной ткани. Магний является одним из важных элементов в организме человека, суточная потребность в котором составляет около 350 г. Но в известных Mg-сплавах содержатся легирующие элементы, которые могут оказывать на организм человека токсическое действие, а чистый магний обладает недостаточной прочностью для изготовления из него конструкции протеза. Поэтому ученых и привлекают двойные сплавы Mg—Ca и тройные Mg—Zn—Ca, поскольку цинк также является важным элементом в организме человека [42].

2.4. Сплавы на основе алюминия, легированные кальцием

В обзоре [3] говорится о том, что в течение некоторого времени кальций в количестве до 2 % добавляли в высокопрочные алюминиевые сплавы, содержащие медь и магний, с целью улучшения их деформируемости при прокатке. Кроме того, в Англии и некоторых других странах Европы кальций вводили в алюминиевые сплавы с целью выделения кремния из твердого раствора и повышения таким образом электропроводности.

При разработке литейных и деформируемых алюминиевых сплавов металловеды использовали разные подходы: литейные сплавы создавались на базе эвтектических композиций (причем преимущественно на базе системы Al—Si), а деформируемые сплавы имели структуру твердого раствора [50—53]. В случае применения кальция для легирования алюминиевых сплавов возможно получить высокую технологичность как при литье, так и при деформации. В работе [54] была обнаруже-

на склонность к сверхпластической деформации сплава эвтектического состава Al—7,6%Ca, а в работах [55, 56] явление сверхпластичности обнаружено в тройном сплаве Al—(2÷7)%Ca—(3÷8)%Zn. Эвтектический сплав Al—7,6 % Ca имеет небольшую прочность, но очень высокую коррозионную стойкость [57]. При добавлении к двойному эвтектическому сплаву цинка в элементарной решетке интерметаллида Al_4Ca один из атомов Al заменяется на атом Zn [58—60] и образуется новый более пластичный интерметаллид $CaZnAl_3$. В 1985 г. автор [57] оптимизировал составы некоторых Al—Ca-сплавов и режимы их сверхпластической деформации. Несмотря на положительные результаты, вплоть до последнего времени эти работы не получили продолжения (по результатам поиска на ведущих международных сайтах в области материаловедения).

Композитный Al—Ca-сплав был изобретен A. Russell и I. Anderson в Лаборатории Эймса Министерства энергетики США [61, 62, 64—66]. Он производится методом порошковой металлургии и деформационной обработки (экструзия, обжиг, волочение проволоки). В работе [61] композиция Al—Ca, содержащая от 9 до 20 об.% Ca, рассматривается как высокопрочный, легкий материал, состоящий из волокон чистого кальция диаметром несколько микрометров, равномерно распределенных в матрице из чистого алюминия. Этот материал предполагается использовать как высокопрочный проводник, обладающий достаточной прочностью, поэтому отпадает необходимость в стальном сердечнике для усиления кабеля. Пока этот сплав находится на стадии разработки. Было установлено, что коррозионная стойкость нового композита аналогична таковой чистого алюминия. Он обладает хорошей микроструктурной стабильностью даже при температурах выше 300 °С [63]. Образование интерметаллических соединений на границе раздела, по мнению авторов [61], стабилизирует микроструктуру при воздействии повышенных температур, которые могут возникать при перегрузках линий электропередач. Но процесс получения такого материала будет примерно в 2—3 раза дороже, чем изготовление провода традиционными методами.

В литературе не обнаружено сведений об использовании Ca—Al-сплавов для получения фасонных отливок, хотя строение фазовой диаграммы этой двойной системы и дисперсное строение

эвтектики (Al) + Al₄Ca свидетельствуют в пользу перспективности исследований в этом направлении.

В 90-х годах прошлого века авторы работ [67–76] создали несколько сплавов на основе систем Al–Ni и Al–Ce, альтернативных силуминам, которые до настоящего времени являются самыми широко применяемыми в технике литейными материалами. Сплавы, содержащие большую долю эвтектики, например (Al) + Al₃Ni, обладают не только высокими литейными свойствами, но также хорошей технологичностью при деформационной обработке, высокими значениями прочности, пластичности и жаропрочности. Но высокая стоимость никеля и церия вынуждает искать более дешевые эвтектикообразующие элементы для разработки новых алюминиевых сплавов. Поэтому с 2013 г. были начаты систематические исследования Al–Ca-сплавов применительно к получению промышленных литейных и деформируемых композиций с улучшенным комплексом механических, физических и технологических свойств, в том числе и так называемых естественных эвтектических композитов [77–82].

2.5. Алюминиевые сплавы, легированные кальцием и упрочняемые без закалки

В системе Al–Ca образуется дисперсная эвтектика (Al) + Al₄Ca при 7,6 % Ca и температуре 617 °C [83–87]. Ее объемная доля в сплаве Al–7,6%Ca составляет ~33 об.%, что примерно в 3 раза больше, чем доля кремния в эвтектических силуминах. При этом Ca-содержащая эвтектика существенно дисперснее алюминиево-кремниевой. По дисперсности она весьма близка к эвтектике (Al) + Al₃Ni, что предполагает возможность достижения значительно улучшенного комплекса свойств у новых сплавов по сравнению с силуминами.

Для легирования алюминиевого твердого раствора экспериментальным компонентом является скандий. Пересыщенный скандием твердый раствор образуется уже в процессе кристаллизации. Он распадается при последующем нагреве, в результате чего формируются вторичные выделения фазы Al₃Sc (*L*₁₂) размером менее 10 нм [89–95]. Причем эффект дисперсионного твердения в силуминах, легированных скандием, незначителен, а в деформируемых сплавах, например системы Al–Mg, проявляется заметно сильнее [94, 95]. Поэто-

му изучение влияния добавки Sc в Al–Ca-сплавах представляет немалый интерес.

Исходя из вышесказанного, авторами [80] были изучены:

- тройная диаграмма состояния Al–Ca–Sc в области, богатой алюминием;
- формоизменение эвтектических интерметаллидов в процессе отжига;
- кинетика распада алюминиевого твердого раствора с выделением фазы Al₃Sc;
- степень упрочнения алюминиевого твердого раствора сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc в сравнении со сплавами Al–7%Si–0,3%Mg и Al–0,3%Sc.

Экспериментальный сплав Al–7,6%Ca–0,3%Sc был в литом состоянии, а силумин Al–7%Si–0,3%Mg, выбранный в качестве эталона сравнения, — в состоянии максимального упрочнения (режим Т6 — нагрев при 540 °C, 6 ч, закалка в холодной воде, старение при 175 °C, 6 ч) (ГОСТ 1583-93).

Согласно данным и собственным расчетам в программе Thermo-Calc [88], в системе Al–Ca эвтектика $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$ кристаллизуется при содержании 7,6 % Ca и температуре 617 °C (см. рис. 1). В тройной системе Al–Ca–Sc кальций снижает растворимость скандия в твердом растворе (Al) до 0,2 % (рис. 2) [80]. Однако в условиях неравновесной кристаллизации происходит сдвиг

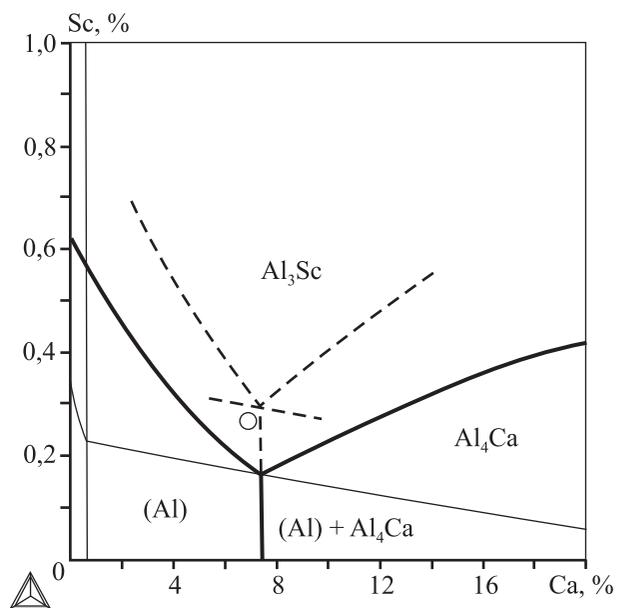


Рис. 2. Фазовая диаграмма Al–Ca–Sc в области, богатой алюминием [80, 81]

Жирные линии — границы поверхностей ликвидуса; тонкие — границы поверхностей солидуса; штриховые — сдвиг границ поверхностей ликвидуса и солидуса при неравновесной кристаллизации

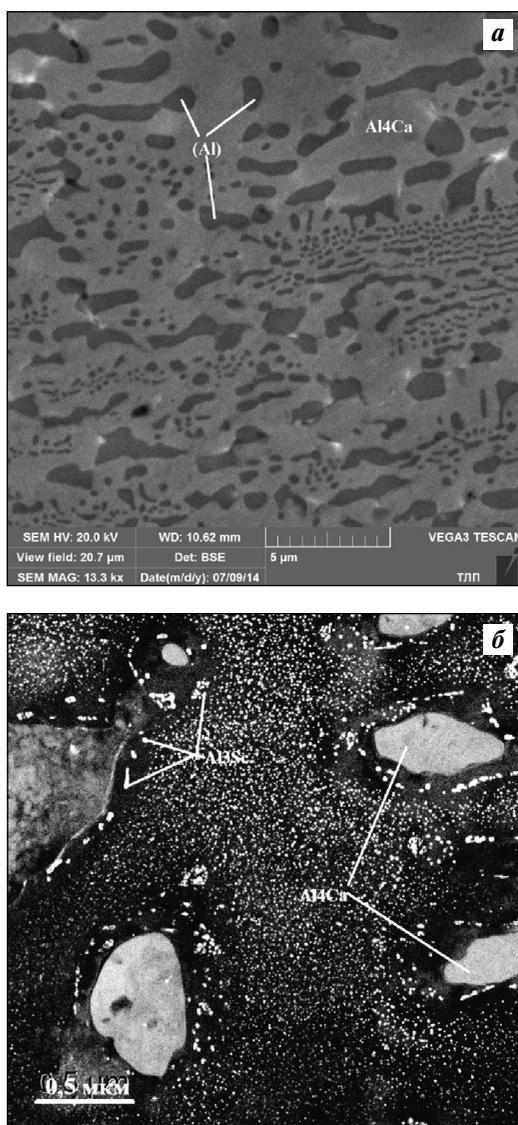


Рис. 3. Структура сплава Al–7,6%Ca в литом состоянии (а) и тонкая структура сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc в процессе нагрева при 300 °С (б) [80, 81]
а – эвтектика (Al) + Al₄Ca, СЭМ, ×7000; б – ПЭМ

фазовых границ (см. штриховую линию на рис. 2), поэтому для экспериментального сплава выбрана концентрация скандия 0,3 %.

Структура сплава Al–7,6%Ca в литом состоянии полностью состоит из дисперсной эвтектики (Al) + Al₄Ca (рис. 3, а). В процессе нагрева при температурах от 450 до 600 °С с интервалом 50 °С и выдержкой на каждой ступени по 3 ч происходят изменения как в строении эвтектики, так и в твердом растворе: каркас из Al₄Ca дробится на фрагменты размерами ~0,5÷2,5 мкм (начиная с $t \sim 500$ °С), затем они округляются (550 °С) и при $t = 600$ °С увеличиваются до ~3÷5 мкм (рис. 3, б). Твердость

при этом закономерно снижается с 95 до 60 НВ. Одновременно происходит распад алюминиевого твердого раствора с выделением частиц фазы Al₃Sc, размер которых в состоянии максимального упрочнения при $t = 300$ °С составляет ~5 нм, а при 450 °С увеличивается до 50 нм, что приводит к разупрочнению материала.

Размер выделений фазы Al₃Sc на границах с частицами фазы Al₄Ca значительно больше, чем внутри дендритных ячеек твердого раствора (Al) (см. рис. 3, б).

Изменение твердости в зависимости от температуры отжига является следствием двух выше-рассмотренных процессов. Сплав с кальцием достигает максимального упрочнения при $t = 300$ °С так же, как и двойной Al–Sc-сплав. Прирост твердости в них тоже примерно одинаков (рис. 4). Это позволяет сделать вывод о примерно схожем процессе формирования частиц фазы Al₃Sc. В состоянии максимального упрочнения твердость сплава с кальцием имеет то же значение, что и твердость силумина в состоянии Т6 (рис. 5).

Расчет объемных долей упрочняющих выделе-

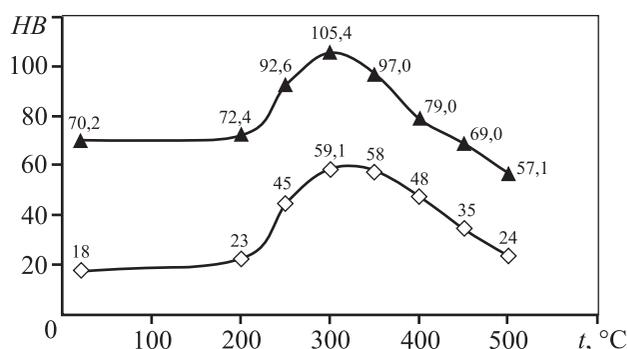


Рис. 4. Упрочнение экспериментальных сплавов Al–0,3% Sc (◊) и Al–7,6% Ca–0,3% Sc (▲) в процессе дисперсионного твердения [80, 81]

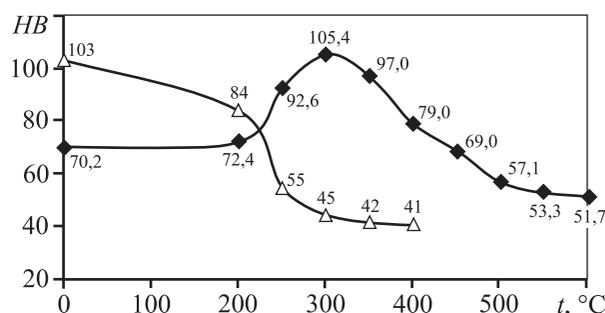


Рис. 5. Упрочнение сплава Al–7,6%Ca–0,3%Sc (◆) в сравнении с Al–7%Si–0,3%Mg (типа А356) (△) [80, 81] Состояние Т6: нагрев при 540 °С, 6 ч, закалка в холодной воде, старение при 175 °С, 6 ч

ний в сравниваемых сплавах показывает близкие значения: $Q_v = 0,74$ об.% Al_3Sc и $0,80$ об.% Mg_2Si , что объясняет и схожие показатели твердости этих материалов (после максимального упрочнения). Однако если фаза Al_3Sc является термически стабильной до $300\text{--}350$ °С, то для Mg_2Si нагрев свыше 200 °С уже критичен, поскольку эта температура отвечает стадии перестаривания [96—99].

В работе [81] описано влияние четвертого компонента на морфологию Са-содержащей эвтектики и способность (Al) в этих сплавах к дисперсионному твердению (за счет наночастиц $L1_2$). Экспериментальные сплавы содержали $0,3$ % Sc, $4\text{--}10$ % Са и различные концентрации четвертого компонента (Mg, Zn, Cu, Si, Fe, Ni, Zr, Mn).

В результате проведенных исследований установлено, что добавки Mg, Zn и Cu несколько огрубляют эвтектику (Al) + Al_4Ca , а структура сплавов с добавками Si, Fe, Ni и Mn становится более дисперсной. В композициях с Si, Fe и Ni установлено наличие тройных эвтектик — более тонких, чем двойная алюминиево-кальциевая. При отжиге эвтектические интерметаллиды фрагментируют в разной степени, соответственно, уменьшается и твердость сплавов. Степень этих изменений зависит как от дисперсности интерметаллидов, так и от их состава. Например, в системе Al—Ca—Sc—Mg фрагментация проходит медленно, скорее всего из-за более грубого строения эвтектики [79], а в системе Al—Ca—Sc—Ni высокодисперсная тройная эвтектика требует повышения температуры сфероидизирующего отжига из-за наличия в ее составе сложной фазы Al_9NiCa [81]. Для оптимизации режимов термообработки всех экспериментальных композиций требуются дополнительные исследования.

Так же, как в двойном и тройном сплавах Al— $0,3\%$ Sc и Al— $7,6\%$ Ca— $0,3\%$ Sc, в четверных композициях скандий полностью входит в (Al) в процессе кристаллизации, а затем, при отжиге, выделяется в виде упрочняющих частиц фазы Al_3Sc ($L1_2$). Установлено, что наличие четвертого элемента практически не сказывается ни на характере зависимости твердости сплавов от температуры отжига, ни на температуре максимального упрочнения, которая составляет для всех сплавов 300 °С. Упрочнение за счет дисперсионного твердения во всех композициях достигается без операции закалки.

Таким образом, экспериментальные сплавы на основе Са-содержащей эвтектики с добавкой Sc позволяют добиться следующих преимуществ

по сравнению с промышленными сплавами типа AA356:

- при использовании упрощенной термообработки (без закалки, типа T5) получить упрочнение, достигаемое в сплавах типа AA356 после термообработки T6;

- совместить режим упрочняющей термообработки с термостабилизацией (т.е. устойчивость к нагревам ниже температуры отжига);

- максимальные рабочие температуры деталей, полученных из экспериментальных сплавов, потенциально могут быть существенно выше, чем у сплавов типа AA356 (примерно 300 °С против 200 °С).

2.6. Высокопрочные алюминиевые сплавы, легированные кальцием

В 2007—2008 гг. были проведены предварительные исследования алюминиевых сплавов системы Al—Ca—Zn—Mg, которые показали, что в этих композициях можно получить высокий эффект дисперсионного твердения после старения ($HB > 200$), а входящая в состав эвтектики фаза Al_4Ca обнаружила способность к значительной сфероидизации. На основе полученных результатов в 2013 г. был запатентован высокопрочный сплав на основе эвтектики (Al) + Al_4Ca [82].

В 2013 г. авторы работ [77, 78, 81] продолжили изучение системы Al—Ca—Mg—Zn, выбрав объектом исследования сплав Al— 4% Ca— 9% Zn— 3% Mg. Он имеет доэвтектическую структуру, а эвтектика (Al) + Al_4Ca характеризуется дисперсным строением (см. рис. 3). В микроструктуре сплава обнаружены прожилки фазы T, сформировавшиеся в процессе неравновесной кристаллизации, вероятно по реакции $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + T$. Согласно данным термического анализа температура этой реакции составляет ~ 465 °С.

Из более ранних исследований подобных эвтектических композиций известно [71—76], что для достижения оптимального сочетания прочности и пластичности необходимо изменить морфологию литой эвтектики — получить округлые частицы интерметаллида, входящего в ее состав (размером несколько микрометров), равномерно распределенные в алюминиевой матрице, с помощью двухступенчатого отжига, в частности, для частиц Al_3Ni в сплавах на основе системы Al—Zn—Mg—Ni использовать режим 450 °С, 3 ч + 540 °С, 3 ч.

Термообработку проводили по двухступенчатым режимам, температура второй стадии варьи-

Таблица 3

Прочность сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg после горячей прокатки и термической обработки [77, 78]

Направление	σ_b , МПа	δ , %	σ_b , МПа	δ , %	σ_b , МПа	δ , %
	После прокатки		После закалки		После закалки и иск. старения (Т6)	
Долевое	361	13,1	–	–	584	3,2
Поперечное	353	9,0	395	2,5	465	1,85

ровалась от 500 до 600 °С. После отжига при $t = 500$ °С частицы Al_4Ca начинают дробиться и округляться. С ростом температуры их размер увеличивается и при 550 °С достигает 5 мкм. Твердость снижается со 113 НВ (в литом состоянии) до 100 НВ.

Степень упрочнения сплава Al–4%Ca–9%Zn–3%Mg в процессе термической обработки определялась после закалки с двухступенчатым нагревом (450 °С, 3 ч + 540 °С, 3 ч) и старения. Выдержки при старении варьировались в пределах 100–240 °С с интервалом в 20°С. Распад твердого раствора предположительно протекает так же, как в сплавах серии AA 7xxx [100–107]. Наибольшее значение твердости (153 НВ) было достигнуто после старения при 160 °С, что можно связать с максимальной плотностью вторичных выделений (вероятно, метастабильной фазы T'). После старения при более высоких температурах происходит существенное разупрочнение, что очевидно обусловлено огрублением вторичных выделений стабильной фазы T .

Поскольку, как было установлено в работе [77], значительная часть цинка находится в эвтектических Ca-содержащих включениях, его концентрация в (Al) существенно ниже, чем в сплаве. Поэтому состав последнего был скорректирован с целью получения большего пересыщения алюминиевого твердого раствора после закалки. Концентрация цинка была увеличена до 10 %. Пониженное содержание кальция должно было обеспечить чуть меньшее количество эвтектических интерметаллидов, поскольку исследовалась возможность подвергать новые сплавы горячей и холодной прокаткам.

После закалки сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg (450 °С, 3 ч + 520 °С, 3 ч) проводилось старение в интервале $t = 100\div 200$ °С с шагом в 20 °С и выдержкой 3 ч на каждой ступени. В данном случае максимальная твердость 200 НВ была получена при температуре старения 180 °С. Затем плоские отливки из указанного сплава с размерами

10×15×180 мм отжигались при 500 °С в течение 3 ч (для сфероидизации эвтектических интерметаллидов), а потом деформировались при температуре 450 °С [81]. Степень деформации при проходах составляла от 10 до 50 % (задаваемое расстояние между валками от 13,2 до 2,4 мм соответственно). Толщина образца экспериментального сплава после прокатки была 3,22 мм. Максимальная общая деформация составила 78,5 %. Прочностные характеристики проката исследовались на образцах, вырезанных в продольном и поперечном направлениях после термической обработки по режиму Т6: закалка 500 °С, 3 ч и искусственное старение при 170 °С, 3 ч (табл. 3, рис. 6).

Горячекатаные образцы сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg отжигались при температуре 400 °С в течение 1 ч, а затем подвергались холодной прокатке на электромеханических вальцах со смазочной системой ВЭМ-3СМ. Общая деформация в процессе холодной прокатки до разрушения составила около 65 %. Структуры холоднокатаного образца и излома показаны на рис. 7. После холодной прокатки образцы нагревались под закалку до 450 °С, выдерживались в течение 0,6 ч и охлаждались в воде. Температура старения варьировалась

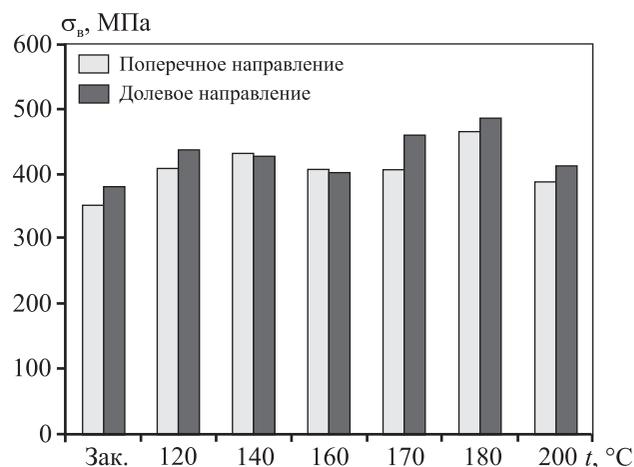


Рис. 6. Зависимость предела прочности сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg от температуры старения [77, 78]

Таблица 4

Свойства высокопрочных алюминиевых сплавов*

Сплав	Q_v , %	HB	σ_B , МПа	δ , %	Лит. источник
Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg	14,2 (Al ₄ Ca)	180–200	465–584	1,85–3,2	Наст. работа
B95	–	150	540	10,0	[50]
ВАЛ12	–	175	550	3,0	[123]
АЦ6Н4	9,5 (Al ₃ Ni)	180	540	3,0	[81]

* Термообработка по режиму Т6.

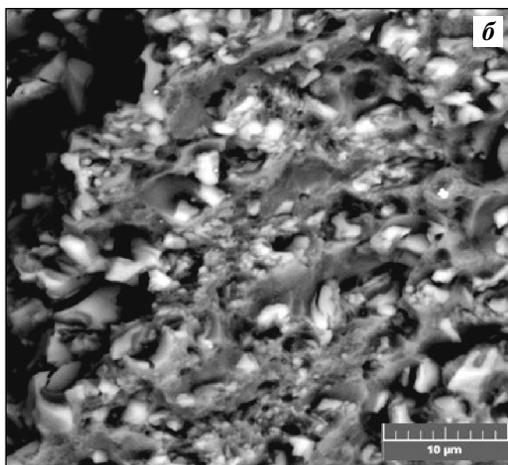
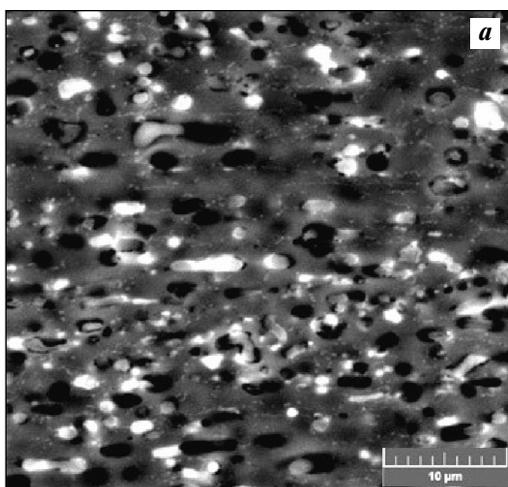


Рис. 7. Микроструктура холоднокатаного образца сплава Al–3,5%Ca–10%Zn–3%Mg (*а*) и структура излома (*б*) (СЭМ, $\times 5000$)

следующим образом: 120, 140, 160, 170, 180 и 200 °С, а время выдержки на каждой ступени составляло 3 ч.

Таким образом, сплав на основе Al–Ca-эвтектики, имеющий в своем составе около 15 % эвтектической фазы Al₄Ca (согласно расчетам в программе Thermo-Calc [88]), может подвергаться го-

рячей и холодной прокаткам с довольно высокими степенями обжатия. А после упрочняющей термообработки по режиму Т6 его прочность будет не ниже, чем у сплавов типа B95. Сравнение свойств некоторых высокопрочных алюминиевых сплавов приведено в табл. 4.

2.7. Алюминиевые сплавы типа естественных композитов, легированные кальцием

С середины 1990-х годов были разработаны высокопрочные и жаропрочные сплавы на основе Ni- и Ce-содержащих эвтектик [72–75]. Суммарная доля эвтектических интерметаллидов в них составляла до 25 %. После отжига эти сплавы по структуре напоминали композиционные материалы [108–113], а также порошковые или гранулированные сплавы, в которых округлые твердые частицы интерметаллидов равномерно распределены в пластичной матрице — алюминиевом твердом растворе [114–117]. Например, в работе [81] показано, что сплав Al–12%Ce–5%Ni–0,5%Zr на основе тройной эвтектики (Al) + Al₄Ce + Al₃Ni по совокупности низко- и высокотемпературных механических свойств, а также по литейным характеристикам превосходит известные жаропрочные литейные сплавы AM5 (AL19), АК12ММГН (AL30) и АЦр1у. В этой же работе сформулированы и обоснованы основные принципы создания эвтектических сплавов типа естественных композитов. Они должны удовлетворять следующим условиям:

— сравнительно малая эвтектическая концентрация (до 15 %) эвтектикообразующего легирующего элемента при высоком объемном содержании интерметаллида (20–30 %) в эвтектическом сплаве;

— дисперсное строение эвтектической структуры и способность эвтектических интерметаллидов фрагментироваться и сфероидизироваться при сравнительно непродолжительном отжиге (поряд-

ка 3–4 ч), так как округлые частицы не создают значительных препятствий для деформирования;

— желательно, чтобы эвтектикообразующие элементы имели очень малую растворимость в алюминии для обеспечения возможности легирования твердого раствора элементами — упрочнителями алюминиевой матрицы (Cr, Ti, Mn, Sc, Zr и др.), которые обеспечивают упрочнение при дисперсионном твердении.

Всем этим требованиям удовлетворяют композиции на основе системы Al—Ca. Поэтому в работе [95] были исследованы структура и свойства (твердость) сплавов систем Al—Ca—Ni, Al—Ca—Cu, Al—Ca—Fe и Al—Ca—Si (табл. 5) в литом и отожженном состояниях, проведена оценка их деформируемости в горячем и холодном состояниях, а также определены некоторые механические и литейные свойства.

Согласно данным [87] во всех исследованных системах в области алюминиевого угла должны проходить тройные эвтектические реакции, в результате которых образуются тройные эвтектики, содержащие тройные интерметаллиды. Состав

Таблица 5
Составы экспериментальных сплавов [81]

№ сплава	Ca, мас. %	X, мас. %
1	4	5 Cu
2	4	4 Ni
3	6	1 Ni
4	6	0,7 Fe
5	6	0,6 Si

последних был уточнен авторами [81]: Al_9NiCa , $Al_{10}CaFe_2$ и Al_2Si_2Ca .

Экспериментальные сплавы должны иметь доэвтектическую структуру (дендриты алюминиевого твердого раствора и дисперсную эвтектику), поскольку в заэвтектических сплавах хрупкие первичные интерметаллиды являются местами зарождения трещин при деформировании. Композиции выбирали на основании предыдущих исследований фазового состава и структуры Ca-содержащих сплавов [80, 81], для которых с помощью программы Thermo-Calc (база данных TTAL5) [88] были построены тройные диаграммы состояния Al—Ca—X (где X — Cu, Ni, Fe, Si) в области, богатой алюминием.

В работах, посвященных изучению литейных эвтектических сплавов [68–76], даны рекомендации по режимам сфероидизирующего отжига дисперсных эвтектик. Для сплавов на основе эвтектики (Al) + Al_4Ca оптимальным условием является отжиг при 500 °С в течение 3 ч [77]. Именно по такому режиму экспериментальные сплавы отжигались перед прокаткой. Прокатка сплавов Al—4%Ca—5%Cu и Al—4%Ca—4%Ni (1 и 2 в табл. 5) проводилась при температуре 450 °С, а Al—6%Ca—1%Ni, Al—6%Ca—0,6%Si и Al—6%Ca—0,7%Fe (сплавы 3–5) прокатывалась при 400 °С, поскольку структура последних более дисперсна и однородна. Процессы сфероидизации эвтектических интерметаллидов в них прошли более полно, чем в первых двух. Микроструктура проката представлена на рис. 8.

Из прокатанных полос вырезались образцы в продольном и поперечном направлениях для испытаний на растяжение. Результаты прокатки и

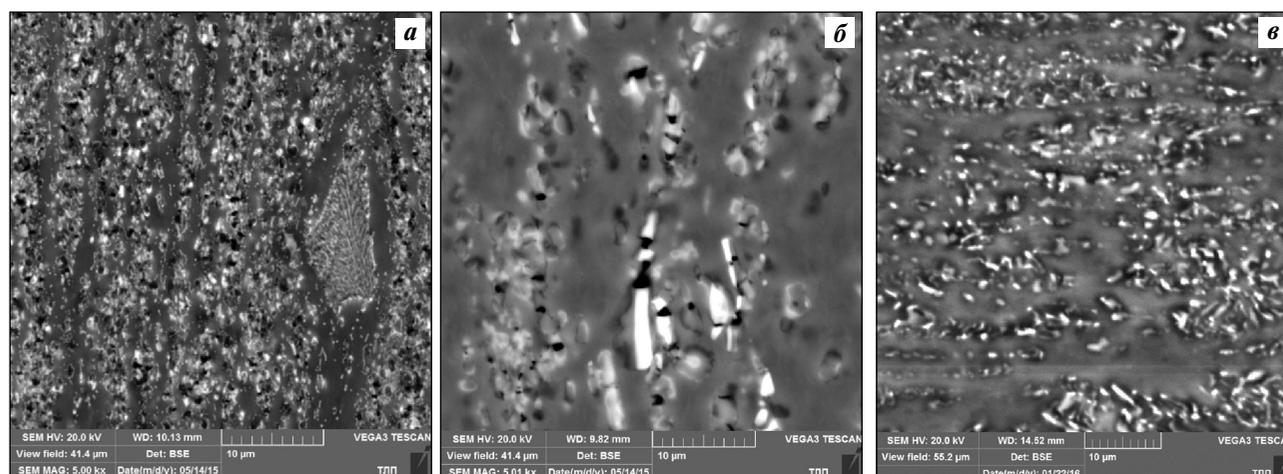


Рис. 8. Микроструктура образцов после горячей прокатки (СЭМ, ×5000)

a — Al—4Ca—5Cu; *б* — Al—4Ca—4Ni; *в* — Al—6Ca—0,6Si

Таблица 6
Результаты прокатки и механические свойства образцов экспериментальных сплавов

№ сплава	Состав, мас. %	ϵ , %	Механические свойства после прокатки				Литейные свойства
			HB	σ_B^* , МПа		δ , %	α^{**} , мм
				Попер.	Прод.		
1	Al–4Ca–5Cu	79,6	64,0±1,7	–	–	–	–
2	Al–4Ca–4Ni	78,5	66,5±2,9	212	248	2,5–3,8	–
3	Al–6Ca–1Ni	48	76,2±1,2	276	289	6,7–4,6	310
4	Al–6Ca–0,7Fe	82	77,8±1,4	252	267	5,3–9,7	290
5	Al–6Ca–0,6Si	49	71,8±2,0	184	230	2,4–3,2	275

* Первое значение σ_B – поперечные образцы, второе – продольные.
 ** Жидкотекучесть (α) – длина дуги U-образной формы.

механические свойства сплавов представлены в табл. 6.

По наличию небольшого деформационного упрочнения (значения твердости после деформации увеличились) можно судить о том, что структура проката нерекристаллизованная. На наш взгляд, на деформируемость экспериментальных композиций могут влиять следующие структурные факторы: размер, степень сфероидизации и объемная доля эвтектических интерметаллидов. В сплавах 1 и 2 структура менее дисперсна, сфероидизация прошла не полностью. Доля эвтектических интерметаллидов Al_4Ca в образцах с 4 % Ca составила около 15 % (расчет с помощью ThermoCalc), а в сплавах с 6 % Ca – 20 %. Помимо структурных факторов на деформируемость влияют технологические параметры – температура сфероидизирующего отжига (от нее зависит степень округлости частиц) и температура горячей прокатки. Для определения влияния каждой из них необходимо проводить дополнительные эксперименты. А по результатам настоящего исследования можно сказать, что все эвтектические сплавы хорошо деформируются, особенно композиция Al–6%Ca–0,7%Fe.

Кроме того, исследовали литейные свойства сплавов 2–5 оптимального состава и с наиболее дисперсной структурой в сравнении с модельной композицией Al–7%Si – основой наиболее широко используемого силумина. Результаты исследования жидкотекучести экспериментальных сплавов представлены в табл. 6. Сплав Al–7%Si (в таблице не указан) в условиях данного эксперимента заполнил пробу на 295 мм, что вполне соответствует

уровню жидкотекучести экспериментальных композиций.

В настоящее время ведутся исследования сплавов типа естественных композитов, совместно легированных кальцием и редкоземельными элементами, такими как Ce, La, Pr и др. Все они могут быть дополнительно упрочнены добавками циркония и скандия за счет дисперсионного твердения без использования операции закалки [118–123].

Заключение

Таким образом, показано, насколько разнообразно и неоднозначно воздействие добавок кальция на сплавы разных металлов. Кальций начинали использовать в виде малых модифицирующих и легирующих добавок в сплавах тяжелых металлов, таких, как железо, медь, свинец, а в настоящее время его в достаточно больших количествах (до нескольких процентов) добавляют в легкие сплавы на основе алюминия и магния. Влияние кальция во многом обусловлено строением соответствующих диаграмм состояния.

По мнению автора этой публикации, кальций особенно перспективен в качестве легирующего элемента легких металлов, поскольку позволяет улучшить комплекс их эксплуатационных свойств, дополнительно снизить вес и обеспечить защиту от коррозии. При этом стоимость сплавов остается низкой не только из-за невысокой цены самого кальция, но и из-за возможности производства полуфабрикатов при помощи обычных традиционных технологий (литья и деформационной обработки). Быстрому развитию алюминиевых и

магниевого сплава с кальцием содействуют новые расчетные и экспериментальные методы построения многокомпонентных диаграмм состояния.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ 14-19-00632-П.

Автор благодарит своего научного консультанта, проф., докт. техн. наук Н.А. Белова за ценные советы при написании статьи и рекомендации по ее оформлению.

Литература/References

1. Цегельник Э. Из него строили Великую китайскую стену. *Атомная стратегия*. 2005. No. 19. С. 27–30; Tsegelnik E. Iz nego stroili Velikuyu kitayskuyu stenu [From it built the Great Wall of China]. *Atomnaya strategiya*. 2005. No.19. P. 27–30.
2. Доронин Н.А. *Металлургия кальция*. М.: Атомиздат, 1959; Doronin N.A. *Metallurgiya kal'tsiya* [Metallurgy of calcium]. Moscow: Atomizdat, 1959.
3. Mantell C.L., Hardy C. Calcium: its metallurgy and technology: Mater. 66-th General Meeting. New York, 1934.
4. Доронин Н.А. Кальций. М.: Госатомиздат, 1962; Doronin N.A. Kal'tsii [Calcium]. Moscow: Gosatomizdat, 1962.
5. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник. М.: *Металлургия*, 1986; Drits M.E., Zusman L.L. *Splavy shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov: Spravochnik* [Alloys of alkali and alkaline-earth metals: Directory]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
6. Shaw A., Tian L., Russell A. Tensile properties of high-purity Ca metal. *British J. Appl. Sci. Technol.* 2016. Vol. 15(6). P. 1–6.
7. Гуляев А.П. *Металловедение*. М.: *Металлургия*, 1986; Gulyaev A.P. *Metallovedenie* [Metal science]. Moscow: Metallurgiya, 1986.
8. Зиновьев Ю.А., Колпаков А.А., Кузнецов С.В., Швецов В.Д., Белявский Г.И. Влияние модифицирующих добавок на образование графита в высокопрочном чугуна и усадочные дефекты в отливках. *Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева*. 2015. No. 02 (109); Zinov'ev Yu.A., Kolpakov A.A., Kuznetsov S.V., Shvetsov V.D., Belyavskii G.I. Vliyanie modifitsiruyushchikh dobavok na obrazovanie grafita v vysokoprochnom chugune i usadochnye defekty v otlivkakh [The effect of modifying additives on the formation of graphite in high-strength cast iron and shrinkage defects in castings]. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. R.E. Alekseeva*. 2015. No. 02 (109).
9. Давыдов С.В., Панов А.Г. Тенденции развития модификаторов для чугуна и стали. *Заготовит. пр-ва в машиностроении*. 2007. No. 1. С. 3–11; Davydov S.V., Panov A.G. Tendentsii razvitiya modifikatorov dlya chuguna i stali [Trends in the development of modifiers for iron and steel]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroyeni*. 2007. No. 1. P. 3–11.
10. Бор, кальций, ниобий, цирконий в чугуне и стали. Пер. с англ. Под ред. Винарова С.М. М.: *Металлургияиздат*, 1961; Vinarov S.M. (Ed.) Bor, kal'tsii, niobii, tsirkonii v chugune i stali [Boron, calcium, niobium, zirconium in cast iron and steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1961.
11. Свяжнин А.А., Крушке Э., Свяжнин А.Г. Применение карбида кальция при выплавке низкоуглеродистой стали. *Металлург*. 2004. No. 11. С. 43–45; Svyazhin A.A., Krushke E., Svyazhin A.G. Primenenie karbida kal'tsiya pri vyplavke nizkouglerodistoi stali [Application of calcium carbide in low-carbon steel smelting]. *Metallurg*. 2004. No. 11. P. 43–45.
12. Архаров В.И. Теория микролегирования сплавов. М.: *Металлургия*, 1975; Arkharov V.I. *Teoriya mikrolegirovaniya splyavov* [Theory of microalloying of alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
13. Голубцов В.А., Мизин В.Г., Кадарметов А.Х. Повышение качества стали с использованием способов микролегирования, модифицирования и инокулирования. *Бюлл. НТИ ЧМ*. 1990. No. 2. С. 19–23; Golubtsov V.A., Mizin V.G., Kadarmetov A.Kh. Povyshenie kachestva stali s ispol'zovaniem sposobov mikrolegirovaniya, modifitsirovaniya i inokulirovaniya [Improving the quality of steel using microalloying, modifying and inoculating methods]. *Byulleten' NTI ChM*. 1990. No. 2. P. 19–23.
14. Дюдкин Д.А. Особенности комплексного воздействия кальция на свойства жидкой и твердой стали. *Сталь*. 1999. No. 1. С. 20–25; Dyudkin D.A. Osobennosti kompleksnogo vozdeistviya kal'tsiya na svoistva zhidkoi i tverdoi stali [Features of the complex effect of calcium on the properties of liquid and solid steel]. *Stal*. 1999. No. 1. P. 20–25.
15. Санбонги К. Регулирование формы сульфидов в стали с помощью редкоземельных металлов или кальция. *Тэцу то хаганэ*. 1978. Т. 64. No. 1. С. 145–154; Sanbongi K. Regulirovanie formy sul'fidov v stali s pomoshch'yu redkozemel'nykh metallov ili kal'tsiya [Regulation of the shape of sulphides in steel using rare earth metals or calcium]. *Tetsu to khagane*. 1978. Vol. 64. No. 1. P. 145–154.
16. Хайда О. Оптимизация морфологического контроля сульфидов в крупногабаритных слитках за счет обработки расплавленной стали кальцием и редкоземельными элементами. *Тэцу то хаганэ*. 1978. Т. 64. No. 10. С. 48–57; Khaida O. Optimizatsiya morfologicheskogo kontrolya sul'fidov v krupnogabaritnykh slitkakh za schet obrabotki rasplavlennoi stali kal'tsiem i redkozemel'nymi elementami [Optimization of morphological

- control of sulphides in large ingots due to the treatment of molten steel with calcium and rare earth elements]. *Tetsu to khagane*. 1978. Vol. 64. No. 10. P. 48–57.
17. Lu D.-Z., Irons G.A., Lu W.-K. Kinetics and mechanisms of calcium absorption and inclusion modification of steel. In: *Proc. Scaninject VI* (Luleå, Sweden, 2–4 June, 1992). P. 239–263.
 18. Zhang L., Thomas B.G. Literature review: inclusions in steel ingot casting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2006. Vol. 37B. No. 5. P. 733–761.
 19. Holappa L., Lind M., Liukkonen M., Hamalainen M. Thermodynamic examination of inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003. Vol. 30. P. 111–115.
 20. Herrera M., Castro F., Castro M., Mendez M., Solis H. Modification of Al₂O₃ inclusions in medium carbon aluminum steels by AlCaFe additions. *Ironmaking and Steelmaking*. 2006. Vol. 33(151). P. 33–35.
 21. Pires C.S.S., Garcia A. Modification of oxide inclusions present in aluminum-killed low carbon steel by addition of calcium. *Metal. Mater.* 2004. Vol. 57. P. 183–189.
 22. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977; Stroganov G.B., Rotenberg V.A. Gershman G.B. Splyvy alyuminiya s kremniem [Alloys of aluminum with silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
 23. Слетова Н.В., Чайкин В.А., Задруцкий С.П., Розум В.А., Панасюгин А.С. Термодинамическое моделирование химических реакций карбоната кальция в расплаве алюминия. *Литейщик России*. 2013. No. 4. С. 31–35; Sletova N.V., Chaikin V.A., Zadrutskii S.P., Rozum V.A., Panasyugin A.S. Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheskikh reaktsii karbonata kal'tsiya v rasplave alyuminiya [Thermodynamic modeling of chemical reactions of calcium carbonate in aluminum melt]. *Liteishchik Rossii*. 2013. No. 4. P. 31–35.
 24. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведева С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение: Учебник. В 2-х т. Т. 2. Термическая обработка. Сплавы. М.: МИСиС, 2009; Novikov I.I., Zolotarevskii V.S., Portnoi V.K., Belov N.A., Livanov D.V., Medvedeva S.V., Aksenov A.A., Evseev Yu.V. Metallovedenie: Uchebnik. T. 2. Termicheskaya obrabotka. Splyvy [Metal science: Textbook. Vol. 2. Heat treatment. Alloys]. Moscow: MISIS, 2009.
 25. Русин А., Хегай Л., Токарчук С. Свинцовые сплавы для современных аккумуляторов. Теория и практика. Владивосток: Дальнаука, 2008; Rusin A., Heggaj L., Tokarchuk S. Svintsovyye splyvy dlya sovremennykh akkumulyatorov. Teoriya i praktika [Lead alloys for advanced batteries. Theory and practice]. Vladivostok: Dal'nauka, 2008.
 26. Prengaman R.D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. *J. Power Sources*. 2001. Vol. 95. P. 224–233.
 27. Портной К.И., Лебедев А.А. Магниево-алюминиевые сплавы (свойства и технология): Справочник. М.: Металлургиздат, 1952; Portnoi K.I., Lebedev A.A. Magnievye splyvy (svoistva i tekhnologiya): Spravochnik [Magnesium alloys (properties and technology): Directory]. Moscow: Metallurgizdat, 1952.
 28. Колтыгин А.В. Улучшение свойств литейных магниевых сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn. *Тр. 2-й Междунар. науч.-практ. конф. «Современные материалы и технологии в машиностроении»*. М.: МИСиС, 2011. С. 54–55; Koltygin A.V. Uluchshenie svoistv liteinykh magnievyykh splyvov sistemy Mg–Al–Zn–Mn [Improvement of the properties of magnesium alloys found in the Mg–Al–Zn–Mn system]. In: *Trudy 2 Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Sovremennyye materialy i tekhnologii v mashinostroenii» [Works of the 2nd International scientific and practical conference «Modern Materials and Technologies in Mechanical Engineering»]*. Moscow: MISIS, 2011. P. 54–55.
 29. Polmear I.J. Light metals: From traditional alloys to nanocrystals. 4-rd ed. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2006.
 30. Trojanová Z., Palček P., Lukáč P., Drozd Z. Chapter 1. Influence of solute atoms on deformation behaviour of selected magnesium alloys. In: *Materials Science «Metals and Nonmetals»*. F. Czerwinski (Ed.). 2014. Vol. 5. P. 3–47.
 31. Nie J.F. Magnesium alloys. *Scripta Mater.* 2003. Vol.48. P. 981–984.
 32. Wadsworth J., Ruano O.A., Sherby O.D. Denuded zones, diffusional creep, and grain boundary sliding. *Metall. Mater. Trans. A*. 2002. Vol. 33A. P. 219–229.
 33. Aljarrah M., Medraj M. Thermodynamic modelling of the Mg–Ca, Mg–Sr, Ca–Sr and Mg–Ca–Sr systems using the modified quasichemical model. *Calphad*. 2008. Vol. 32. P. 240–251.
 34. Aljarrah M., Medraj M., Wanga X., Essadiqi E., Muntasar A., Denes G. Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system. *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol.436. P. 131–141.
 35. Suzuki A., Saddock N.D., Jones J.W., Pollock T.M. Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg–Al–Ca ternary alloys. *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 2823–2834.
 36. Рохлин Л.Л., Никитина Н.И. Влияние кальция на свойства сплавов системы Mg–Al. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. No. 5. С.14–17; Rokhlin L.L., Nikitina N.I. Vliyanie kal'tsiya na svoistva splyvov sistemy Mg–Al [Effect of calcium on the properties of alloys of the Mg–Al system]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 2003. No. 5. P. 14–17.

37. Xu S.W., Oh-ishi K., Kamado S., Uchida F., Homma T., Hono K. High-strength extruded Mg—Al—Ca—Mn alloy. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. P. 269—272.
38. Kim W.J., Lee Y.G. High-strength Mg—Al—Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528. P. 2062—2066.
39. Olivier B. The influence of Ca-additions on the mechanical properties of T300-Cfibre/MG(Al) metal matrix composites. In: *Magnesium Alloys and their Applications*. Kainer K.U. (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 215—220.
40. Pegguleryuz M. Creep Resistance in Mg—Al—Ca casting alloys. *Magnesium Technol.* 2000. Vol. 3. P. 279—284.
41. Janz A., Gröbner J., Cao H., Zhu J., Chang Y.A., Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg—Al—Ca system. *Acta Mater.* 2009. Vol. 2. P. 682—694.
42. Koray O., Zhong Y., Liu Z.K. and Luo A. Computational thermodynamics and experimental investigation of the Mg—Al—Ca—Sr alloys. *Proc. Miner., Metal. Mater. Soc. (TMS)*. 2002. Vol. 17-21. P. 69—73.
43. Xue-Nan Gu, Yu-Feng Zheng. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Front. Mater. Sci. China*. 2010. Vol. 4. P. 111—115.
44. Rosemann P., Schmidt J., Heyn A. Short and long term degradation behaviour of Mg—1Ca magnesium alloys and protective coatings based on plasma chemical oxidation and biodegradable polymer coating in synthetic body fluid. *Mater. and Corrosion*. 2013. Vol. 64. No. 8. P. 714—722.
45. Berglund I.S., Brar H.S., Dolgova N., Acharya A.P., Keselowsky B.G., Sarntinoranont M., Manuel M.V. Synthesis and characterization of Mg—Ca—Sr alloys for biodegradable orthopedic implant applications. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 2012. Vol. 100B. No. 6. P. 1524—1534.
46. Rosalbino F., De Negri S., Saccone A., Angelini E., Delfino S. Bio-corrosion characterization of Mg—Zn—X (X = Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications. *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 2010. Vol. 21. No. 4. P. 1091—1098.
47. Bakhsheshi Rad H.R., Hamzah E., Lotfabadi A.F., Daroonparvar V., Yajid M.A.M., Islam M.M. Micro-structure and bio-corrosion behavior of Mg—Zn and Mg—Zn—Ca alloys for biomedical applications. *Mater. and Corrosion*. 2014. Vol. 65. No. 12. P. 1178—1187.
48. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg—Zn—Ca biomedical alloys with different compositions. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2011. Vol. 31. No. 8. P. 1667—1673.
49. Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. High-strength low-alloy (HSLA) Mg—Zn—Ca alloys with excellent biodegradation performance. *JOM*. 2014. Vol. 66. No. 4. P. 566—572.
50. Hatch J.E. (Ed.). Aluminum: properties and physical metallurgy. Ohio: ASM, 1984.
51. Altenpohl D.G. Aluminum: technology, applications, and environment. The Aluminum Association Inc. and TMS, 1998.
52. Epstein S.G. (Ed.) Aluminum and its alloys. The Aluminum Association Inc., 1994.
53. King F. Aluminum and its alloys. Ellis Horwood Ltd., 1987.
54. Piatti G., Pellegrini G., Trippodo D. The tensile properties of a new superplastic aluminum alloy: Al—Al₄Ca eutectic. *J. Mater. Sci.* 1976. Vol. 1. P. 168—190.
55. Moore D.M., Morris L.R. Superplastic aluminium alloy products and method of preparation: Pat. 1580281 (UK). 1978.
56. Moore D.M., Morris L.R. A new superplastic aluminum sheet alloy. *Mater. Sci. Eng.* 1980. Vol. 43. No. 1. P. 85—92.
57. Ильенко В.М. Сверхпластичность эвтектических сплавов на основе системы алюминий-кальций и разработка материалов для сверхпластической формовки: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1985; *Ilenko V.M. Sverkhplastichnost' evtekticheskikh spлавov na osnove sistemy alyuminiy-kal'tsii i razrabotka materialov dlya sverkhplasticheskoi formovki* [Superplasticity of eutectic alloys based on the aluminum-calcium system and development of materials for superplastic forming]: Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 1985.
58. Swaminathan K., Padmanabhan K. A. Tensile flow and fracture behaviour of a superplastic Al—Ca—Zn alloy. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. No. 11. P. 4579—4586.
59. Perez-Prado M.T., Cristina M.C., Ruano O. A., Gonza G. Microstructural evolution of annealed Al—5%Ca—5% Zn sheet alloy. *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. P. 1313—1318.
60. Kono N., Tsuchida Y., Muromachi S., Watanabe H. Study of the AlCaZn ternary phase diagram. *Light Metals*. 1985. Vol. 35. P. 574—580.
61. Russell A.M., Chumbley L.S., Tian Y. Structure-property relationships in an Al matrix Ca nanofilamentary composite conductor with potential application in high-voltage power transmission. *Adv. Eng. Mater.* 2000. Vol. 2. P. 11—22.
62. Shaw A., Tian L., Russell A.M. Tensile properties of high-purity Ca metal. *British J. Appl. Sci. Technol.* 2016. Vol. 15. No. 6. P. 1—6.
63. Sakata M., Nakamoto Y., Shimizu K., Matsuoka T., Ohishi Y. Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Phys. Rev. B*. 2011. Vol.83. P. 220—512.
64. Tian L., Kim H., Anderson I., Russell A. The microstructure-strength relationship in a deformation processed Al—Ca composite. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 570. P. 106—113.
65. Tian L., Anderson I., Riedemann T., Russell A., Kim H. Prospects for novel deformation processed Al/Ca composite conductors for overhead high voltage direct current (HVDC) power transmission. *Electr. Pow. Syst. Res.* 2013. Vol. 105. P. 105—114.

66. Kim H. Al—Ca and Al—Fe metal-metal composite strength, conductivity, and microstructure relationships: PhD thesis submitted to Iowa State University. Ames. 2011. P. 1—95.
67. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. Casting aluminum alloys. Amsterdam: Elsevier, 2007.
68. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G. Improving the properties of cold rolled Al—6%Ni sheets by alloying and heat treatment. *Scripta Mater.* 2004. Vol. 50. No. 1. P. 89—94.
69. Ratke L., Alkemper J. Ordering of the fibrous eutectic microstructure of Al—Al₃Ni due to accelerated solidification conditions. *Acta Mater.* 2000. Vol. 48. P. 1939—1948.
70. Li Xi, Fautrelle Yves, Ren Zhongming, Zhang Yudong, Esling Claude. Effect of a high magnetic field on the Al—Al₃Ni fiber eutectic during directional solidification. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 2430—2441.
71. Belov N.A., Zolotarevskij V.S. The effect of nickel on the structure, mechanical and casting properties of aluminium alloy of 7075 type. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol. 396-402. P. 935—940.
72. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the Al—Ce—Ni system: microstructural approach to alloy design. *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. Vol. 271. P. 134—142.
73. Goto S., Kim B., Park H., Belov N.A., Zolotarevskij V.S., Aso S., Komatsu Y. Application of eutectics to development of high strength cast aluminum alloys. *J. Soci. Mater. Eng. Res. Japan.* 2002. Vol. 15. No. 2. P. 66—73.
74. Belov N.A., Khvan A.V. The ternary Al—Ce—Cu phase diagram in the aluminum-rich corner. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 5473—5782.
75. Belov N.A., Khvan A.V., Alabin A.N. Microstructure and phase composition of Al—Ce—Cu alloys in the Al-rich corner. *Mater. Sci. Forum.* 2006. Vol. 519-521. P. 395—400.
76. Belov N.A. Principles of optimising the structure of creep-resisting casting aluminium alloys using transition metals. *J. Adv. Mater.* 1994. Vol. 1. No. 4. P. 321—329.
77. Naumova E.A., Belov N.A., Bazlova T.A. Effect of heat treatment on structure and strengthening of cast eutectic aluminum alloy Al₉Zn₄Ca₃Mg. *Metal Sci. Heat Treatment.* 2015. Vol. 57. P. 1—7.
78. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of Al—Zn—Mg alloys containing up to 12 wt.%Zn. *Mater. Res.* 2015. Vol. 18. No. 6. P. 1384—1391.
79. Belov N.A., Naumova E.A., Bazlova T.A., Alekseeva E.V. Structure, phase composition, and strengthening of cast Al—Ca—Mg—Sc alloys. *Phys. Metal. Metallograp.* 2016. Vol. 117. No. 2. P. 199—205.
80. Belov N.A., Naumova E.A., Alabin A.N., Matveeva I.A. Effect of scandium on structure and hardening of Al—Ca eutectic alloys. *J. Alloys and Compnd.* 2015. Vol. 646. P. 741—747.
81. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Руда и металлы, 2016; Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Evtecticheskie splavy na osnove alyuminiya: novye sistemy legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems], Moscow: Ruda i metally, 2016.
82. Белов Н.А. Высокопрочный сплав на основе алюминия с добавкой кальция: Пат. 2478132 (РФ). 2013; Belov N.A. Vysokoprochnyi splav na osnove alyuminiya s dobavkoi kal'tsiya [High-strength aluminum-based alloy with calcium supplement]: Pat. 2478132 (RF). 2013.
83. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R. The Al—Ca system. Pt. 1: Experimental investigation of phase equilibria and crystal structures. *Z. Metallkd.* 2001. Bd. 92. No. 8. S. 946—952.
84. Kevorkov D., Schmid-Fetzer R., Pisch A., Hodaj F., Colinet C. The Al—Ca system. Pt. 2: Calorimetric measurements and thermodynamic assessment. *Z. Metallkd.* 2001. Bd. 92. No. 8. S. 953—958.
85. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1; Khansen M., Anderko K. Struktury dvoinykh splavov: v dvukh tomakh [The structures of binary alloys]. 1962. Vol. 1.
86. Mondolfo L.F. Aluminum alloys: Structure and properties. London/Boston: Butterworths, 1976.
87. Petzow G., Effenberg G. (Eds.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.
88. Information on www.thermocalc.com (accessed: 05.10. 2017).
89. Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V. Advanced aluminum alloys containing scandium: structure and properties. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publ., 1998.
90. Øyset R., Ryum N. Scandium in aluminum alloys. *Int. Mater. Rev.* 2005. Vol. 50. P. 19—44.
91. Marquis E.A., Seidman D.N. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al (Sc) alloys. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 1909—1919.
92. Costa S., Puga H., Barbosa J., Pinto A.M.P. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al—Sc alloys. *Mater. and Design.* 2012. Vol. 42. P. 347—352.
93. Van Dalen M.E., Gyger T., Dunand D.C., Seidman D.N. Effects of Yb and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of dilute Al—Sc alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 7615—7626.
94. Filatov Yu.A. Deformable Al—Mg—Sc alloys and possible regions of their application. *J. Adv. Mater.* 1995. Vol. 5. P. 386—390.
95. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al—Mg—Sc alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 280. P. 97—101.
96. Yu-Chih Tzeng, Chih-Ting Wu, Hui-Yun Bor, Jain-Long Horng, Mu-Lin Tsai, Sheng-Long Lee. Effects of scandium

- addition on iron-bearing phases and tensile properties of Al–7Si–0,6Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2014. Vol. 593. P. 103–110.
97. Bao Li, Hongwei Wang, Jinchuan Jie, Zunjie Wei. Effects of yttrium and heat treatment on the microstructure and tensile properties of Al–7,5Si–0,5Mg alloy. *Mater. and Design*. 2011. Vol. 32. P. 1617–1622.
 98. Abdulwahab I.A., Madugu S.A., Yaro S.B., Hassan A.P., Popoola I. Effects of multiple-step thermal ageing treatment on the hardness characteristics of A356.0-type Al–Si–Mg alloy. *Mater. and Design*. 2011. Vol. 32. P. 1159–1166.
 99. Hengcheng Liao, Yuna Wu, Ke Ding. Hardening response and precipitation behavior of Al–7%Si–0,3%Mg alloy in a pre-ageing process. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 560. P. 811–816.
 100. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-ageing heat treatment of an Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 4814–4826.
 101. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. An influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 248–260.
 102. Du Z.W., Sun Z.M., Shao B.L., Zhou T.T., Chen C.Q. Quantitative evaluation of precipitates in an Al–Zn–Mg–Cu alloy after isothermal aging. *Mater. Characterization*. 2006. Vol. 56. P. 121–128.
 103. Junzhou Chen, Liang Zhen, Shoujie Yang, Wenzhu Shao Dai. Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA 7055 aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 500. P. 34–42.
 104. Starink M.J., Wang S.C. A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2003. Vol. 51. P. 5131–5150.
 105. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 248–260.
 106. Senkov O.N., Shagiev M.R., Senkova S.V., Miracle D.B. Precipitation of Al₃(Sc,Zr) particles in an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr alloy during conventional solution heat treatment and its effect on tensile properties. *Acta Mater*. 2008. Vol. 56. P. 3723–3738.
 107. Yanxia Li, Ping Li, Gang Zhao, Xiaotao Liu, Jianzhong Cui. The constituents in Al–10Zn–2.5Mg–2.5Cu aluminum alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2005. Vol. 397. P. 204–208.
 108. Webster D., Wald C., Cremens W. S. Mechanical properties and microstructure of argon atomized aluminum-lithium powder metallurgy alloys. *Metall. Mater. Trans. A*. 1981. Vol. 12. No. 8. P. 1495–1502.
 109. Gilman P.S., Nix W.D. The structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying powder processing and resultant powder structures. *Metall. Mater. Trans. A*. 1981. Vol. 12A. P. 813–824.
 110. Millan P.P. Applications of high-temperature powder metal aluminum alloys to small gas turbines. *J. Metals*. 1983. Vol. 35. No. 3. P. 76–81.
 111. Prasad S.D., Krishna R.A. Production and mechanical properties of A356.2/RHA. Composites. *Int. J. Adv. Sci. Technol*. 2011. Vol. 33. P. 51–58.
 112. Mizuuchi K., Takeuchi T., Fukusumi M., Sugioka M., Nagai H. Effect of processing condition on the properties of Al/Al₃Ti composites produced by LCCS process. *J. Japan Inst. of Metals*. 1998. Vol. 62. No. 10. P. 893–898.
 113. Tham L.M., Gupta M., Cheng L. Effect of limited matrix-reinforcement interfacial reactions on enhancing the mechanical properties of aluminum-silicon carbide composites. *Acta Mater*. 2001. Vol. 49. No. 16. P. 3243–3253.
 114. Konkevich V.Yu. Granulated aluminum alloys for aircraft application welded structure. *Welding in World*. 1994. Vol. 33. No. 6. P. 430–432.
 115. Jones H. Development in aluminum alloys by solidification at higher cooling rates. *Aluminum*. 1978. Vol. 4. P. 274–288.
 116. Adkins N.J.E., Saunders N., Tsakirooulos P. Rapid solidification of peritectic aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng*. 1988. Vol. 98. P. 217–219.
 117. Bose S. K., Kumar R. Structure of rapidly solidified aluminium-silicon alloys. *J. Mater. Sci*. 1973. Vol. 8. No. 12. P. 1795–1799.
 118. Belov N.A. Aluminium casting alloys with high content of zirconium. *Mater. Sci. Forum*. 1996. Vol. 217–222. P. 293–298.
 119. Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V. Optimization of hardening of Al–Zr–Sc casting alloys. *J. Mater. Sci*. 2006. Vol. 41. P. 5890–5899.
 120. Knippling 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 ageing. *Acta Mater*. 2010. Vol. 58. P. 5184–5195.
 121. Fuller C.B., Seidman D.N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys. Pt. II. Coarsening of Al₃(Sc_{1–x}Zr_x) precipitates. *Acta Mater*. 2005. Vol. 53. P. 5415–5428.
 122. Lefebvre W., Danoix F., Hallem H., Forbord B., Marthinsen K. Precipitation kinetic of Al₃(Sc,Zr) dispersoids in aluminum. *J. Alloys and Compnd*. 2009. Vol. 470. P. 107–110.
 123. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов М.: МИСиС, 2005; Zolotarevskii V.S., Belov N.A. Metallovedenie liteinykh alyuminievykh splavov [Metallurgy of foundry aluminum alloys]. Moscow: MISIS, 2005.