

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

4 • 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 сайте: <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 15.08.2018 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

4 • 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 15.08.2018

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 Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е., Глаголева И.В.**
Влияние реагентов на основе диалкилдитиофосфатов на флотацию меди из пиритсодержащих шлаков

Металлургия цветных металлов

- 15 Егоров В.В., Маковская О.Ю., Мамяченков С.В., Козлов П.А.**
Сорбция фторид-ионов оксигидратом железа, закрепленным на носителях
Часть 1. Органические носители
- 24 Стаханов В.В., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Галашев А.Е.**
Влияние перегрева и состава электролита на профиль гарнисажа в алюминиевом электролизере

Металлургия редких и благородных металлов

- 31 Гасанов А.А., Наумов А.В., Юрасова О.В., Петров И.М., Литвинова Т.Е.**
Некоторые тенденции мирового рынка РЗМ и перспективы России

Литейное производство

- 45 Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И.**
Влияние способов получения лигатуры AlTi на ее структуру и эффективность при модифицировании алюминиевых сплавов

Обработка металлов давлением

- 53 Горохов Ю.В., Тимофеев В.Н., Беляев С.В., Усков И.В., Губанов И.Ю., Гудков И.С.**
Прессование слитков из сплава 01417, полученных в электромагнитном кристаллизаторе, на установке Conform

Металловедение и термическая обработка

- 60 Игревская А.Г., Базлов А.И., Табачкова Н.Ю., Лузгин Д.В., Золоторевский В.С.**
Влияние отжига при различных температурах на структуру и твердость аморфных лент сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$
- 68 Потехин Б.А., Христюбов А.С., Жилыков А.Ю.**
Создание композитных бронз, армированных стальными дендритами

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E., Glagoleva I.V.**
The effect of dialkyldithiophosphate reagents on copper flotation from pyritic slags

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 15 Egorov V.V., Makovskaya O.Yu., Mamyachenkov S.V., Kozlov P.A.**
Sorption of fluoride ions by iron oxyhydrate fixed on the carriers
Part 1. Organic carriers
- 24 Stakhanov V.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Galashev A.E.**
Influence of electrolyte composition and overheating on the sideledge in the aluminum cell

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 31 Gasanov A.A., Naumov A.V., Yurasova O.V., Petrov I.M., Litvinova T.E.**
Some trends of the world REE market and prospects for Russia

Foundry

- 45 Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I.**
Influence of methods for AlTi master alloy production on its structure and efficiency in aluminum alloy modification

Pressure Treatment of Metals

- 53 Gorokhov Yu.V., Timofeev V.N., Belyaev S.V., Uskov I.V., Gubanov I.Yu., Gudkov I.S.**
Extrusion of 01417 alloy ingots obtained in the electromagnetic crystallizer at the Conform unit

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 60 Igrevskaia A.G., Bazlov A.I., Tabachkova N.Yu., Louzguine D.V., Zolotorevskiy V.S.**
Effect of annealing at different temperatures on the structure and hardness of $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ alloy amorphous strips
- 68 Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu.**
Creation of composite bronzes reinforced by steel dendrites

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДИ ИЗ ПИРИТСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

© 2018 г. М.Н. Сабанова, Н.Н. Орехова, О.Е. Горлова, И.В. Глаголева

Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК», Башкортостан

Магнитогорский государственный технический университет (МГТУ) им. Г.И. Носова

Статья поступила в редакцию 25.09.17 г., доработана 13.11.17 г., подписана в печать 10.01.18 г.

Изучены закономерности разделения минеральных фаз медного шлака флотацией в зависимости от модификации дополнительного собирателя серии БТФ (производные диалкилдитиофосфатов), а также от соотношения расходов основного и дополнительного коллекторов. Представлены результаты открытых и замкнутых лабораторных флотационных опытов, прослежено влияние рН пульпы на извлечение меди. Проанализированы факторы прироста извлечения меди при измельчении и последующей флотации в кислой среде. Установлено наличие в шлаках агрегатов сульфидов меди и железа, что определяет эффективность обезмеживания при снижении рН до слабокислых значений вследствие активной флотации сростков медьсодержащих фаз с сульфидом железа (пиритом, пирротинном). Показано, что при добавке к основному собирателю – бутиловому ксантогенату калия – дополнительного реагента серии БТФ возможно снижение общего расхода комбинации собирателей при сохранении извлечения меди и качества концентрата по сравнению с необходимым для достижения этих же показателей расходом одного ксантогената. Наилучшие результаты получены при использовании реагента БТФ 1614 в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия при их соотношении БКК : БТФ = 3 : 1. При оптимальном рН = 5,5–6,8 прирост по извлечению меди в концентрат составил 11,13 %, а золота и серебра – 9,68 и 9,93 % соответственно.

Ключевые слова: техногенное сырье, медь, медный шлак, флотация, пирит, оборотная вода, реагенты-собиратели, диалкилдитиофосфаты, извлечение.

Сабанова М.Н. – канд. техн. наук, начальник исследовательской лаборатории Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» (453440, Республика Башкортостан, г. Сибай, ул. М. Горького, 54). E-mail: m_sabanova@mail.ru.

Орехова Н.Н. – докт. техн. наук, профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38). E-mail: n_orchova@mail.ru.

Горлова О.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ. E-mail: gorlova_o_e@mail.ru.

Глаголева И.В. – аспирант кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ. E-mail: iva_290385@mail.ru.

Для цитирования: Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е., Глаголева И.В. Влияние реагентов на основе диалкилдитиофосфатов на флотацию меди из пиритсодержащих шлаков // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-4-14.

Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E., Glagoleva I.V.

The effect of dialkyldithiophosphate reagents on copper flotation from pyritic slags

The paper studies the patterns of copper slag mineral phase separation by flotation depending on the modification of the additional BTF series collecting agent (dialkyldithiophosphate derivatives) and the ratio of main and additional collecting agent consumptions. The results of open and locked-cycle laboratory flotation tests are presented, and the effect of pulp pH on copper extraction is observed. The reasons for the copper extraction gain during grinding and subsequent flotation in acidic medium are analyzed. The aggregates of copper and iron sulfides are identified in slags thus proving decoppering effectiveness with a decrease in pH to slightly acidic values due to the active flotation of intergrown pieces of copper-containing phases with iron sulfide (pyrite, pyrrhotine). It is shown that the additional BTF series collecting agent added to the main collecting agent – potassium butyl xanthate – makes it possible to reduce the total consumption of the combined collecting agents while maintaining copper extraction and concentrate quality as compared to the consumption of only xanthate necessary to achieve the same parameters. The best results were achieved with the use of the BTF 1614 reagent in combination with potassium butyl xanthate at the BCC : BTF = 3 : 1 ratio. At an optimum pH = 5,5–6,8, the increase in copper extraction to the concentrate was 11.13%, and gold and silver extraction increased by 9.68% and 9.93%, respectively.

Keywords: industrial raw materials, copper, copper slag, flotation, pyrite, recycled water, collecting agents, dialkyldithiophosphate, extraction.

Sabanova M.N. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Research laboratory, Ural Mining and Metallurgical Company (453440, Russia, Republic Bashkortostan, Sibay, M. Gorky str., 54). E-mail: m_sabanova@mail.ru.

Orekhova N.N. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of geology of mine surveying and mineral processing, Nosov Magnitogorsk State Technical University (NMSTU) (455000, Russia, Magnitogorsk, Lenin av., 38). E-mail: n_orehova@mail.ru.

Gorlova O.E. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of geology of mine surveying and mineral processing, NMSTU. E-mail: gorlova_o_e@mail.ru.

Glagoleva I.V. — Postgraduate, Department of geology of mine surveying and mineral processing, NMSTU. E-mail: iva_290385@mail.ru.

Citation: *Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E., Glagoleva I.V. Vliyanie reagentov na osnove dialkilditiofosfatov na flotatsiyu medi iz pirtsoderzhashchikh shlakov. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 4. P. 4–14.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-4-14.

Введение

Шлаки медеплавильных предприятий уже давно считаются альтернативным источником меди и успешно перерабатываются на отечественных и зарубежных предприятиях. Для извлечения из них металлов в мировой практике используют:

- пиро- и электрометаллургические процессы [1, 2], которые отличаются технологической сложностью [2], высокими капитальными и эксплуатационными затратами [3];

- гидromеталлургические процессы кислотного выщелачивания [4–6], применение которых ограничено из-за образования силикагеля и увеличения вязкости выщелачивающего раствора, осложняющей его фильтрацию через аморфную структуру шлака;

- процессы флотации.

Достижение высоких технологических показателей при извлечении меди из шлаков флотацией зависит от содержания меди и других сопутствующих компонентов в исходных шлаках, крупности сульфидных зерен и металлической меди, минерального и фазового составов, способа подготовки шлаков и принятой технологии их флотации [7].

Наиболее развита переработка шлака методом флотации в Японии, Финляндии [3, 8, 9], Казахстане и России [3, 6, 10, 11]. Медные шлаки, как правило, представляют собой сплав оксидов и силикатов (в основном силикатов железа), в котором растворено некоторое количество сульфидов и присутствует сульфидно-металлическая взвесь. Во всем мире исследователи ищут способы интенсификации извлечения флотацией ценных компонентов, особенно меди, из плавильных шлаков [3, 7, 12–16].

Анализ априорной информации показал, что наиболее распространено извлечение меди флотацией из специально подготовленного медленным

охлаждением шлака, что способствует раскристаллизации [7] и укрупнению [17] сульфидов меди в шлаке.

Сегодня шлаки медной плавки все чаще рассматриваются как ресурс меди и благородных металлов, и их флотационная переработка организована на ряде обогатительных фабрик горно-металлургического комплекса Уральского региона. Многие обогатительные фабрики медеплавильных комбинатов были переведены на переработку вторичного сырья в связи с дефицитом или полным отсутствием первичного минерального сырья и необходимостью утилизации собственных Cu-содержащих отходов (ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», ОАО «Кировоградский медеплавильный комбинат», ОАО «Святогор»). Также вводятся в эксплуатацию новые предприятия для переработки шлаков, например ЗАО «Карабашмедь» [27].

Флотация проводится на оборотной воде по традиционным реагентным режимам и регламентам, близким к классической флотации сульфидных медных руд. Извлечение меди из медного шлака ксантогенатом осуществляется, как правило, в щелочной среде с $\text{pH} = 11,5$ [14] или $12,0$ [15]. Имеются примеры использования дополнительных собирателей. В работе [15] определен следующий оптимальный режим флотации шлака отражательных печей: собиратель — изопропиловый ксантогенат натрия (Z_{11}) с расходом 40 г/т, дополнительный собиратель Аеро 407 — 50 г/т, пенообразователь пропиленгликоль (A_{65}) — 20 г/т, $\text{pH} = 12$. В этих условиях извлечение меди в концентрат из шлаков с исходной массовой долей $1,05\%$ составило $77,13\%$. Авторы [16] использовали диэтилдитиофосфат натрия и алкилгидроксамат в различных соотношениях с основным собирателем — изопропиловым ксантогенатом натрия (SIPX). Показано,

что эффективность флотации увеличивается за счет комбинации собирателей. Так, наиболее высокое извлечение меди (84,82 %) было получено с помощью смеси изопропилксантогената натрия с диэтилдитиофосфатом в соотношении 40 : 160 г/т, а при использовании одного (лучшего) собирателя оно не превышало 78,11 %.

Особенно сложными для эффективного извлечения меди являются пиритсодержащие шлаки — конвертерный и отвальный. Они образуются на медеплавильных предприятиях Южного Урала в непосредственной близости от обогатительных фабрик крупных ГОК (Сибайского филиала Учалинского, Бурибайского, Гайского), работающих на оборотном водоснабжении.

Практика периодической переработки шлаков для дозагрузки мощностей обогатительной фабрики Сибайского филиала Учалинского ГОК и поиск оптимальных режимов их флотации в исследовательской лаборатории показали, что они являются труднофлотируемыми, уровень извлечения меди из них не превышает 70 %. Для обогатительного передела важным является более полное извлечение, особенно из конвертерных шлаков, золота и серебра, которые числятся на балансе (в обороте) металлургического предприятия.

Таким образом, задачи повышения извлечения меди, золота и серебра при флотационной переработке шлаков медеплавильного производства, несмотря на непрерывно ведущиеся исследования в этом направлении, сохраняют свою актуальность до настоящего времени.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей флотационного разделения минеральных фаз шлака в зависимости от параметров оборотной воды, вида дополнительного собирателя и его соотношения с основным собирателем — бутиловым ксантогенатом калия (БКК).

Шлаки, как показано ранее [18, 19], характеризуются преобладанием в структуре сростков сульфида меди, оксида и сульфида железа размером менее 44 мкм. Величина включений Cu-содержащих минеральных фаз в сульфидных сростках не превышает 1—3 мкм. Характерным является заключение агрегированной меди внутри сульфидного сростка. Содержание сульфидной фазы в среднем составляет 7 %, из них 0,5 % представлено борнитом, остальная часть — пиритом. Медь находится в металлических сплавах (твердых растворах), ее средняя массовая доля варьируется в пределах $\bar{\alpha}_{Cu} = 1,40 \div 85,08$ %. Кроме того, в шлаках присут-

ствуют разноразмерные корольки металлической меди с $\bar{\alpha}_{Cu} \leq 98$ %. В виде примеси медь встречается в пирите и пирротине (до 3,23 %), оксидных фазах (магнетит, феррит), фаялите и натровом алюмосиликате. Основными медными фазами являются халькозин-борнитовый твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 73,15$ %), борнит ($\bar{\alpha}_{Cu} = 56,09$ %), сульфидный Fe—Cu твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 54,91$ %), сульфидный Fe—Cu—Zn твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 16,83$ %).

По данным рационального анализа Cu-содержащие фазы в шлаке представлены первичными сульфидами (медь металлическая + халькопирит) — 15÷20 %, вторичными сульфидами (борнит + халькозин) — 30÷40 % и окисленными минералами меди — 30÷40 %.

В результате минералогического анализа определено, что основные Cu-содержащие фазы находятся в сростках с сульфидами железа (60—70 %) и ферритом (20—30 %). Корольки меди составляют 5—10 % от массы Cu-содержащих фаз.

Проведенные исследования флотации шлаков показали, что эффективное извлечение меди достигается в диапазоне pH = 5,0÷7,5, причем максимальные показатели получены при pH = 5,5, т.е. флотация протекает при величине pH, критичной для стабильного состояния основного собирателя — бутилового ксантогената калия (БКК). Это обуславливает необходимость использования дополнительного собирателя, устойчивого в более кислой среде. Перспективным в этом отношении представляется применение диалкилдитиофосфатов.

Материалы и методика исследований

Для исследований выбраны собиратели, содержащие вещества данного химического класса — реагенты марки БТФ, ввиду их доступности и ряда специфических особенностей флотационного действия, зарекомендовавшие себя как эффективные дополнительные собиратели при флотации совместно с ксантогенатом на медно-цинковых [20] и медно-пиритных [21] рудах и одновременно повышающие извлечение драгоценных металлов. Реагенты БТФ обладают высокой устойчивостью, хорошо растворимы в воде и просты в обращении.

В экспериментах использованы модификации реагента БТФ 163, 1614, 1624, 1522, 1541 и 1552. Продукты производятся по ТУ 2452-001-51848149-00 под маркой «Флотореагент БТФ». Весь технологический процесс разработан и утвержден ЗАО «Ме-

Таблица 1
Характеристики реагентов БТФ

Модификация БТФ	Тип флотируемых руд	Пенообразование	Селективность	Действие	Рекомендации производителя
163	Cu–Zn, Cu–Ni, Cu–Mo, Cu–FeS, Au-содержащие, полиметаллические	Заметное	Достаточно высокая селективность действия	Обеспечивает увеличение извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из сульфидных руд	Использовать во всех случаях, когда имеются трудности с достижением необходимых показателей по извлечению металлов
1614					
1624					
1522	Cu–Zn, Cu–Ni, Cu–Mo, полиметаллические	Умеренное	Относится к типу достаточно селективных собирателей	По собирательной способности превосходит флотореагент БТФ-1541. Повышает извлечение Au, Ag и платиноидов. Увеличивает извлечение и тонких, и крупных классов сульфидных минералов. Способствует повышению флотуемости окисленных форм сульфидных минералов	Использовать в схемах селективной флотации, в том числе с выделением Cu-«головки»
1552					
1541	Cu–Zn, Cu–Ni, полиметаллические	Слабое	Селективен при отделении от пирита и разделении сульфидных минералов цветных, редких и драгоценных металлов	Обеспечивает более высокое качество медного и цинкового концентратов при флотации медно-цинковых руд с сохранением или повышением извлечения меди и цинка	

ханобр-Оргсинтез-Реагент» (г. Санкт-Петербург). Характеристики собирателей представлены в табл. 1 с использованием материалов работ [20, 21].

Опыты проводились на пробах конвертерного и отвального шлаков, подготовленных по схеме, представленной на рис 1.

Схема лабораторных флотационных опытов (рис. 2) соответствовала схеме переработки медного шлака на обогатительной фабрике Сибайского филиала ОАО «УГОК» с применением оборотной воды и включала следующие операции: медная «головка», перечистка концентрата медной «головки», основная флотация, контрольная флотация. Опыты проводились на оборудовании исследовательской лаборатории СФ ОАО «УГОК».

Дробление технологических проб исходного шлака до крупности 100 % класса –3 мм выполняли на установке, включающей щековые дробилки

ЩД-20 и ЩД-6 и валковую дробилку ВЛД-10, работающие в замкнутом цикле с грохотом с размером ячейки 3 мм.

Измельчение проб проводили мокрым способом в лабораторной шаровой мельнице 40МЛ-Е с объемом барабана 7 м³, предназначенной для тонкого мокрого измельчения проб руд и нерудных материалов в периодическом режиме. Шаровая загрузка мельницы составляла 6 кг, соотношение при измельчении Т : Ж : Ш = 1 : 1 : 20.

Во флотационных опытах использовали механические лабораторные флотационные машины 240 ФЛ и 189 ФЛ.

Постоянные условия проведения опытов следующие:

- навеска медного шлака $Q = 700$ г;
- тонина помола 95 % по классу –0,044 мм;
- содержание твердого в пульпе 28 %;

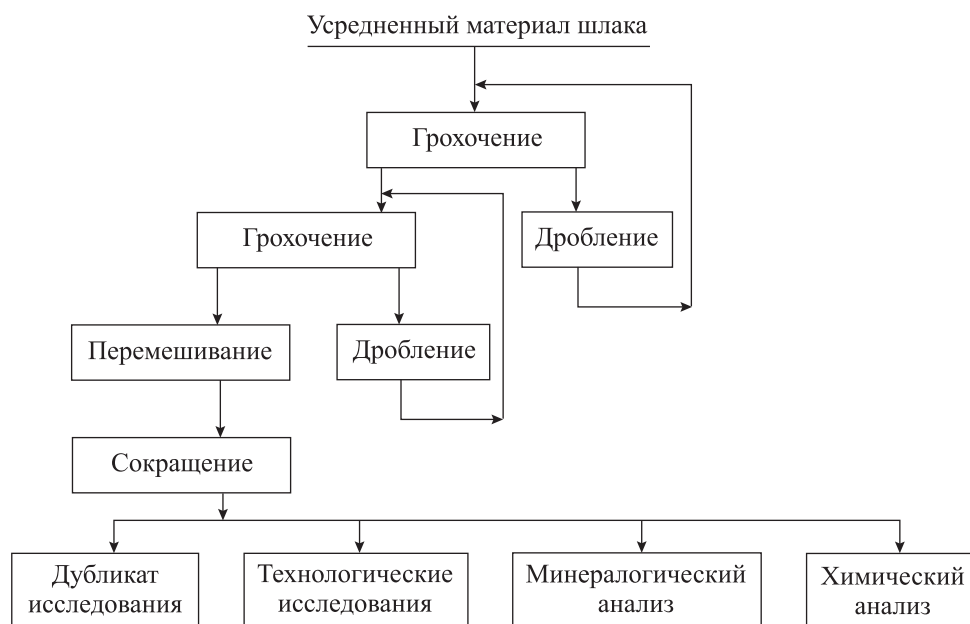


Рис. 1. Схема подготовки проб медного шлака к исследованиям

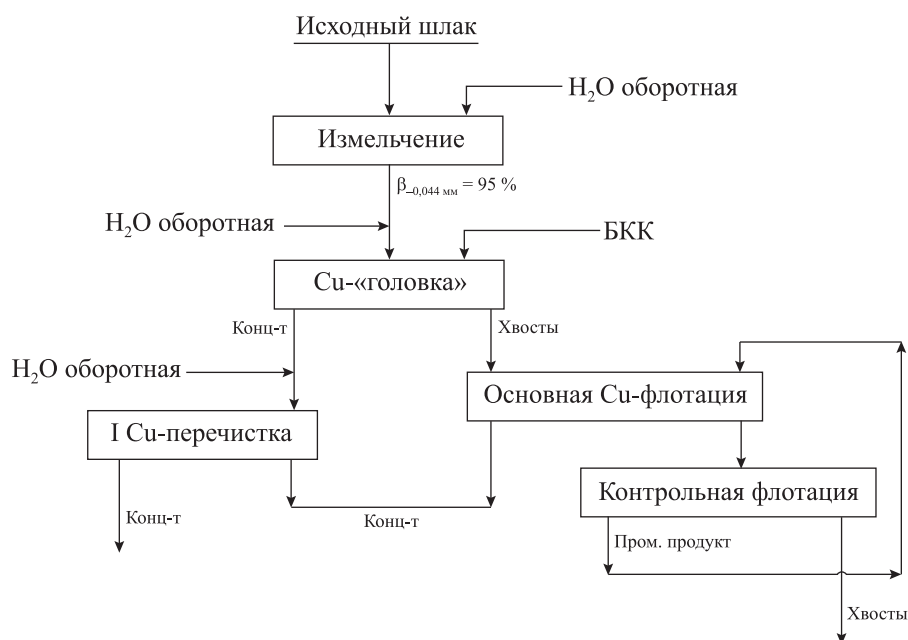


Рис. 2. Схема флотационных опытов

- концентрация свободного СаО в оборотной воде 450—480 г/м³;
- продолжительность операции основной флотации 20 мин.

Реагенты серии БТФ подавались в процесс как дополнительный собиратель после основного — бутилового ксантогената калия. В каждую операцию флотации производилась дробная подача собирателей.

Переменные условия проведения опытов:

- величина рН среды в измельчении и во флотации варьировалась за счет введения серной кислоты в высокощелочную (рН = 12,5) оборотную воду;
- суммарный расход реагентов-собирателей;
- соотношение расходов основного и дополнительного собирателей.

В экспериментах по флотации конвертерного и

отвального шлаков одного и того же предприятия получены однотипные зависимости извлечения меди и драгоценных металлов от режимов процесса. Ниже представлены результаты, полученные при флотации конвертерного медного шлака в открытых и замкнутых опытах.

Результаты и их обсуждение

Для сравнительной оценки технологических показателей флотации шлака с использованием только одного собирателя (БКК), а также сочетания основного и дополнительного собирателей на начальном этапе проведены процессы флотации без БТФ при изменении рН пульпы на стадиях измельчения и флотации. Предварительные поисковые опыты показали, что повышенное извлечение меди из шлака достигается, когда при применении оборотной воды обогатительной фабрики значения рН во флотации больше на единицу, чем рН в измельчении, а при использовании кислых рудничных вод, наоборот, они должны быть меньше на единицу, чем в измельчении. После измельчения шлака требуемое или оптимальное рН в камере флотационной машины создавали добавлением оборотной воды или кислых рудничных вод соответственно.

Расход БКК в соответствии с фабричным реагентным режимом флотации шлаков составлял 400 г/т. Полученные значения технологических показателей флотации шлака приведены на рис. 3. Из представленных графиков следует, что значительно большее извлечение меди в суммарный концентрат (84,05 % против 73,92 % в сильнощелочной среде) и, соответственно, меньшие потери с отвальными хвостами достигаются при рН = 6,5 в измельчении и рН = 5,5 во флотации. Снижение рН пульпы увеличивает выход продуктов с «головы» процесса. Скорость флотации и общий выход концентрата при неизменном его качестве возрастают.

На основе результатов исследований процессов в системе «шлак — раствор неорганической кислоты» [22–25], анализа данных собственных экспериментальных работ [18, 19] с привлечением теоретических знаний о свойствах продуктов растворения фаз шлака в слабокислой среде и последующим синтезом собранной информации можно заключить, что увеличение флотационной активности Cu-содержащих фаз пиритсодержащего шлака при измельчении в кислой среде проис-

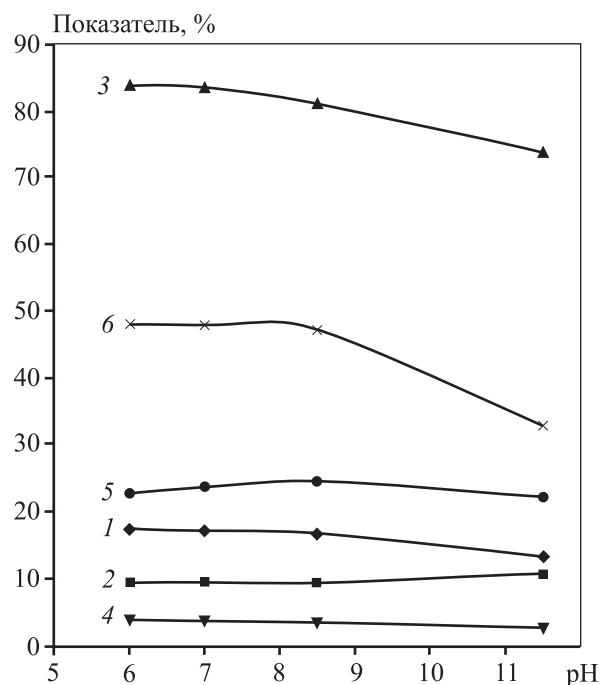


Рис. 3. Влияние рН жидкой фазы в операции измельчения на технологические показатели

1 — выход суммарного Cu-концентрата; 2 — массовая доля меди в Σ Cu-концентрате; 3 — извлечение меди в Σ Cu-концентрат; 4 — выход концентрата «медная головка»; 5 — массовая доля в ней меди; 6 — извлечение меди в «медную головку»

ходит за счет одновременной реализации нескольких эффектов.

Пептизация фаялита. Выделение кремниевой кислоты с поверхности фаялита, которым сопровождается пребывание шлака в кислой среде [22, 23], и ее адсорбция на поверхности фаялита с образованием мицелл [23, 24], включающих в качестве противоионов катионы диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) частиц, как показано в [25], приводят к увеличению отрицательного дзета-потенциала поверхности частиц фаялита и росту электростатической силы отталкивания между двумя его отрицательно заряженными частицами, что вызывает процесс пептизации.

Коагуляция пирита. Растворение свежееобнаженной поверхности частиц магнетита в кислой водной среде с переводом в жидкую фазу ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и их адсорбция по сродству на поверхности «медистого пирита» активируют его флотиремость, а противоионы SO_4^{2-} , скапливаясь в диффузионной части ДЭС, способствуют снижению его положительного дзета-потенциала, который, как известно, характерен для пирита в области

кислых и слабокислых значений, что способствует коагуляции измельченных частиц пирита шлака.

Образование элементарной серы на поверхности сульфидов. Гидрофобизирующее действие на поверхность окисленных фаз меди за счет ее сульфидизации оказывает сероводород, выделяющийся при взаимодействии пирита шлака с диссоциированной серной кислотой. Образование сероводорода подтверждается резким характерным запахом при выгрузке из мельницы измельченного в слабокислой среде пиритсодержащего шлака. Эффект гидрофобизации окисленной поверхности сульфидных минералов сероводородом описан в [26].

Уменьшение в кислой среде содержания гидроксильных ионов также способствует снижению гидрофилизации поверхности минералов, в частности сульфидов, что подтверждено методом беспенной флотации в трубке Халлимонда и определением гидрофобности минерального порошка с использованием методики свободного флотирования по ГОСТ 32704-2014 [25].

Проведено изучение влияния модификации дополнительного собирателя и соотношения основного и дополнительного собирателей на извлечение меди при их суммарном расходе 300 г/т (в измельчении $pH = 11,0 \div 11,5$, во флотации — $12,0 \div 12,5$) в сравнении с результатом флотации меди только одним БКК с расходом 400 г/т. Анализ результатов (рис. 4) показал, что подача во флотационный процесс любой модификации дополнительного собирателя из изучаемых позволяет снизить общий расход композиции собирателей. Отмечено,

что при этом увеличивается выход Cu -содержащих фаз в пенный продукт в начале фронта флотации и выход общего концентрата. Наилучшие показатели флотации в щелочной среде получены с применением БТФ163 и БТФ1614, а оптимальное соотношение БКК : БТФ = 3 : 1.

Для определения возможности уменьшения расхода реагентов проведены опыты с изменением pH среды в соответствии с ранее полученным выводом о повышении флотуемости Cu -содержащих фаз при измельчении и флотации в кислой среде. Результаты флотации шлака в щелочной и слабокислой средах при снижении суммарного расхода собирателей оценивались по показателям извлечения меди (ϵ_{Cu}) в суммарный медный концентрат и представлены в табл. 2.

При измельчении и флотации шлака в щелочной среде использование установленной оптимальной комбинации основного и дополнительного собирателей БКК и БТФ1614 позволяет повысить извлечение меди в концентрат по сравнению с флотацией одним БКК. Даже при уменьшении их суммарного расхода до 300 г/т извлечение меди возрастает с 73,92 до 77,85 % при незначительном падении ее массовой доли (β_{Cu}) в концентрате с 11,02 до 10,75 %. Флотация медного шлака при снижении pH пульпы в операциях измельчения до 6,8—5,5 и во флотации до 6,0—5,5 с подачей установленной оптимальной комбинации собирателей БКК : БТФ1614 = 3 : 1 при снижении их суммарного расхода до 200 г/т приводит к приросту извлечения меди еще на 6,68 %

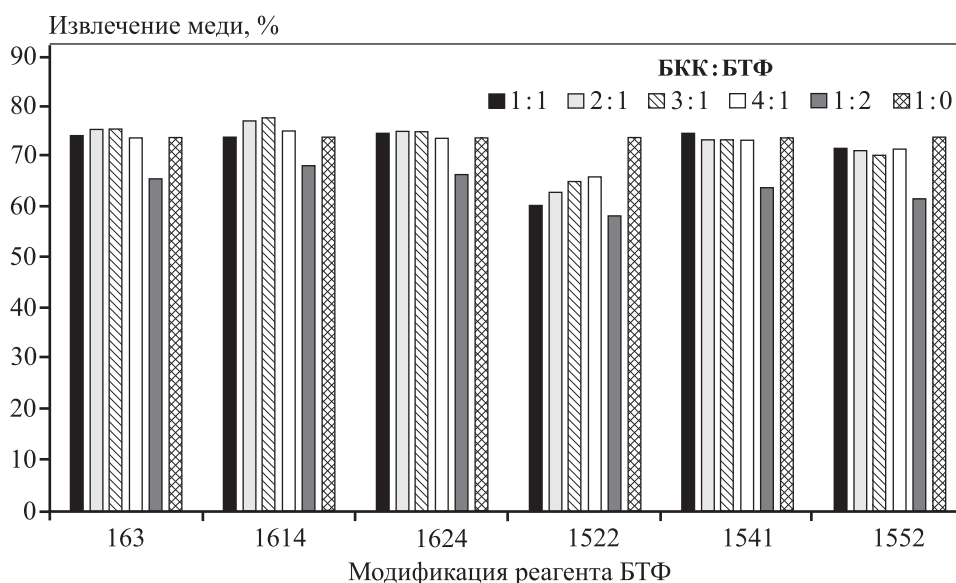


Рис. 4. Извлечение меди в концентрат при различных соотношениях основного и дополнительного собирателей

Таблица 2

Результаты флотации конвертерного медного шлака при снижении суммарного расхода собирателей

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	ϵ_{Cu} , %	Собиратель		pH	
				Тип	Σ расход, г/т	Измельчение	Флотация
Σ Си-конц-т	13,51	11,02	73,92	БКК	400	11,0–11,5	12,0–12,5
Отв. хвосты	86,49	0,61	26,08				
Σ Си-конц-т	13,95	10,9	75,61	БКК + БТФ163	300		
Отв. хвосты	86,05	0,57	24,39				
Σ Си-конц-т	14,53	10,75	77,85	БКК + БТФ1614	300	8,0–8,5	9,0–9,5
Отв. хвосты	85,47	0,52	22,15				
Σ Си-конц-т	16,2	10,11	81,5	БКК + БТФ1614	200	6,5–6,8	6,0–5,5
Отв. хвосты	83,8	0,44	18,5				
Σ Си-конц-т	18,3	9,27	84,53	БКК + БТФ1614	200	6,5–6,8	6,0–5,5
Отв. хвосты	81,7	0,38	15,47				
Шлак исх.	100	2,01	100				

Таблица 3

Результаты извлечения меди, серы, железа в концентрат при различных режимах флотации

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	β_S , %	β_{Fe} , %	ϵ_{Cu} , %	ϵ_S , %	ϵ_{Fe} , %	$pH_{изм}$	$pH_{флот}$	Собиратель	
										Тип	Σ расход, г/т
Σ Си-конц-т	13,51	11,02	5,04	40,25	73,92	35,67	12,74				
Отв. хвосты	86,49	0,61	1,42	43,05	26,08	60,86	87,26	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК	400
Шлак исх.	100	2,02	1,91	42,67	100	100	100				
Σ Си-конц-т	16,97	9,62	6,53	40,67	81,07	58,16	16,17				
Отв. хвосты	83,03	0,46	0,76	43,08	18,93	41,84	83,83	9,0–9,3	8,0–8,5	БКК	400
Шлак исх.	100	2,01	1,91	42,67	100	100	100				
Σ Си-конц-т	17,6	9,62	7,00	42,2	84,05	67,8	17,88				
Отв. хвосты	82,4	0,39	0,7	41,4	15,95	32,2	82,12	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК	400
Шлак исх.	100	2,01	1,82	41,54	100	100	100				
Σ Си-конц-т	14,53	10,75	5,89	39,65	77,85	45,48	13,52				
Отв. хвосты	85,47	0,52	1,1	43,1	22,15	54,52	86,48	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК + БТФ1614	300
Шлак исх.	100	2,01	1,88	42,59	100	100	100				
Σ Си-конц-т	17,3	9,75	6,88	40,54	83,6	64,27	16,86				
Отв. хвосты	82,7	0,4	0,8	41,8	16,4	35,73	83,14	9,0–9,3	8,0–8,5	БКК + БТФ1614	250
Шлак исх.	100	2,02	1,85	41,58	100	100	100				
Σ Си-конц-т	18,3	9,27	7,03	41,12	84,53	68,92	18,2				
Отв. хвосты	81,7	0,38	0,71	41,5	15,47	31,08	81,8	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК + БТФ1614	200
Шлак исх.	100	2,01	1,87	41,44	100	100	100				

(с 77,85 до 84,53 %) при потере качества концентрата по меди на 1,48 %.

При различных режимах флотации изучено распределение меди, общего железа и сульфидной серы между концентратом и отвальными хвостами

шлака (табл. 3). Результаты показали, что увеличение извлечения меди сопровождается и повышением извлечения железа и серы. Исходя из предположения, что благородные металлы ассоциируют с сульфидами железа, при постановке замкнутых

Таблица 4

Результаты замкнутых опытов с применением одного собирателя БКК и комбинации БКК : БТФ1614 = 3 : 1

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{Au} , г/т	β_{Ag} , г/т	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{Au} , %	ϵ_{Ag} , %	pH _{изм}	pH _{флот}	Собиратель	
										Тип	Σ расход, г/т
Σ Cu-конц-т	14,17	10,55	1,43	46,4	73,97	48,57	62,99				
Отв. хвосты	85,83	0,61	0,25	4,0	26,03	51,43	37,01	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК	400
Шлак исх.	100	2,01	0,42	11,5	100,0	100,0	100,0				
Σ Cu-конц-т	19,14	9,02	1,15	40,2	84,22	54,18	72,38				
Отв. хвосты	80,86	0,40	0,23	3,45	15,78	45,82	27,62	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК	400
Шлак исх.	100	2,05	0,41	10,10	100,0	100,0	100,0				
Σ Cu-конц-т	15,3	9,93	1,32	44,8	79,02	48,82	64,11				
Отв. хвосты	84,7	0,48	0,25	4,53	18,04	51,18	35,89	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК + БТФ	300
Шлак исх.	100	1,92	0,41	10,69	100,0	100,0	100,0				
Σ Cu-конц-т	18,01	9,65	1,38	42,9	85,13	60,25	72,92				
Отв. хвосты	81,99	0,37	0,2	3,53	14,86	39,75	27,08	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК + БТФ	200
Шлак исх.	100	2,04	0,41	10,59	100,0	100,0	100,0				

опытов изучено распределение золота и серебра между продуктами флотации шлама (табл. 4).

Наилучшие показатели извлечения золота и серебра в медный концентрат получены в замкнутом опыте с максимально высоким извлечением меди и сниженным расходом комбинации собирателей в слабодиссоциальной среде, что подтверждает значимую роль pH среды и в измельчении, и во флотации, а также правильно подобранного дополнительного собирателя на основе диалкилдитиофосфатов при флотации пиритсодержащих шлаков.

Заключение

На эффективность флотации меди из пиритсодержащих шлаков оказывают влияние pH среды в операциях измельчения и флотации, а также применение дополнительного собирателя на основе диалкилдитиофосфатов. Комбинация бутилового ксантогената калия (как основного реагента-собирателя) и реагента серии БТФ (как дополнительного) в процессе флотации шлаков медеплавильного производства на оборотной воде горно-обогательного предприятия позволяет повысить извлечение меди, золота и серебра в концентрат при снижении суммарного расхода собирателей в 2 раза по сравнению с традиционно применяемым реагентным режимом с использованием только одного БКК.

Прирост по извлечению меди в концентрат при ожидаемом некотором снижении качества кон-

центрата получен с применением реагентов БТФ модификаций 1541, 163, 1624 и 1614 в щелочной среде (pH > 11), а наилучшие результаты достигнуты при использовании БТФ1614 в сочетании с БКК при их соотношении 1 : 3.

При флотации шлама в слабодиссоциальной среде только основным собирателем (БКК) извлечение меди в концентрат возросло на 10,22 %, золота — на 5,61 %, серебра — на 9,39 %. При измельчении и флотации шлама в щелочной среде и использовании комбинации собирателей прирост извлечения ценных компонентов в концентрат составил: меди — 5,05 %, золота — 0,25 % и серебра — 1,12 %, а при измельчении и флотации в слабодиссоциальной среде — соответственно 0,91 %, 4,07 % и 0,54 %.

Литература

1. Рябинин В.А., Гришко Ю.С., Саенко В.Я., Зайцев В.А., Журавель В.М., Ярош В.М. Извлечение меди из шлаков медеплавильного производства при использовании процессов ДШП и ЭШП // Современная электрометаллургия. 2009. No. 2. С. 9–12.
2. Gorai B., Jana R.K. Characteristics and utilisation of copper slag—a review // Resources, Conservation and Recycling. 2003. Vol. 39. No. 4. P. 299–313.
3. Санаккулов. К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан, 2007.
4. Banza A.N., Gock E., Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent

- extraction // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 67. No. 1. P. 63—69.
5. Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W. Selective leaching of base metals from copper smelter slag // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 103. No. 1. P. 25—29.
 6. Li Y., Papangelakis V.G., Perederiy I. High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. No. 3. P. 185—193.
 7. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Пунцукова Б.Т. Технологические режимы обогащения техногенного минерального сырья // Горн. инф.-анал. бюлл. (Науч.-техн. журн.). 2009. No. 9. С. 232—241.
 8. Луккаренен Т. Флотация медных шлаков на комбинате «Оутокумпу» // Цвет. металлургия. 1968. No. 10. С. 63—69.
 9. Tsurumoto T. Copper smelting in the converter // JOM. 1961. Vol. 13. No. 11. P. 820—824.
 10. Евдокименко А.К., Пименова Т.С., Шабалина Р.И. Обогащение шлаков медного производства // Цвет. металлы. 1987. No. 12. С. 39—41.
 11. Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Гуляева Р.И., Копытов А.С., Сельменских Н.И. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // Цвет. металлы. 2008. No. 12. С. 23—27.
 12. Stirbanovic Z.M., Markovic Z.S. The effect of copper bearing particles liberation on copper recovery from smelter slag by flotation // Separat. Sci. Technol. 2011. Vol. 46. No. 16. P. 2496—2500.
 13. Ziyadanogullari B. Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag // Separat. Sci. Technol. 2000. Vol. 35. No. 12. P. 1963—1971.
 14. Karimi N., Vaghar R., Mohammadi M.R.T., Hashemi S.A. Recovery of copper from the slag of khatoonabad flash smelting furnace by flotation method // J. Inst. Eng. (India): Ser. D. 2013. Vol. 94. No. 1. P. 43—50.
 15. Veiskaramia M., Noaparasta S.Z., Shafaeib M. Gharabaghib C. Cu recovery from copper smelter slag sample, using flotation with two-level fractional factorial design approach // Hydrometal. Proces. 2014. No. 5. P. 12—16.
 16. Roy S., Datta A., Rehani S. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures // Int. J. Miner. Proces. 2015. Vol. 143. P. 43—49.
 17. Арустамян М.А., Калинин Е.П., Алексеева Ю.Б. Повышение показателей обогащения отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода // Цвет. металлы. 2016. No. 10. С. 54—57.
 18. Сабанова М.Н., Савин А.Г., Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н. Типизация медных шлаков Уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках // Цвет. металлы. 2013. No. 8. С. 14—19.
 19. Сабанова М.Н., Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Флотация медных шлаков в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики // Цвет. металлы. 2014. No. 10 (862). С. 16—24.
 20. Рябой В.И. Производство и применение флотационных реагентов ЗАО «Квадрат Плюс». Тольятти: ЗАО «Квадрат Плюс», 2012.
 21. Рябой В.И. Особенности действия и применения флотационных реагентов собирателей производства ЗАО «Квадрат плюс» (Эл. ресурс). URL: <http://www.kvadratplus.ru>
 22. Румянцева Е.Л. Получение нанодисперсной коллоидной кремниевой кислоты из техногенного сырья // Современные научные исследования и инновации. 2013. No. 11 (Эл. ресурс). URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28358>
 23. Румянцева Е.Л., Белецкая В.А., Корниенко И.Д. Исследование коллоидно-химических закономерностей выщелачивания высокоосновного сталеплавильного шлака // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2010. Вып. 1. С. 197—204.
 24. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Сорос. образоват. журн. 1997. No. 8. С. 45—51.
 25. Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Влияние способа кондиционирования вод на флотацию пиритсодержащих шлаков медной плавки // Комбинированные процессы переработки минерального сырья: Теория и практика: Сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 95-летию создания кафедры обогащения полезных ископаемых. 2015. С. 89.

References

1. Ryabinin V.A., Grishko Yuri With. Sayenko V.I., Zaitsev V.A., Zhuravel V.M., Yarosh V.M. Izvlechenie medi iz shlakov medeplavil'nogo proizvodstva pri ispol'zovanii protsessov DShP i EShP [Recovery of copper from copper smelting slag production when using the processes of ASR and ESR]. *Sovremennaya ehlektrometallurgiya*. 2009. No. 2. P. 9—12.
2. Gorai B., Jana R.K. Characteristics and utilisation of copper slag — a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003. Vol. 39. No. 4. P. 299—313.
3. Sanakulov. K.S., Khasanov A.S. Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva [Recycling waste copper production]. Tashkent: Fan, 2007.

4. *Banza A.N., Gock E., Kongolo K.* Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 67. No. 1. P. 63–69.
5. *Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W.* Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 103. No. 1. P. 25–29.
6. *Li Y., Papangelakis V.G., Perederiy I.* High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 97. No. 3. P. 185–193.
7. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Puntsukova B.T.* Tekhnologicheskie rezhimy obogashcheniya tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya [Processing modes of enrichment of technogenic mineral raw materials]. *Gornyy informacionno-analiticheskij byullyuten' (Nauchno-tekhnicheskij zhurnal)*. 2009. No. 9. P. 232–241.
8. *Lukkarinen T.* Flotatsiya mednykh shlakov na kombinat Outokumpu [Flotation copper slag plant «Outokumpu»]. *Tsvet. metallurgiya*. 1968. No. 10. P. 63–69.
9. *Tsurumoto T.* Copper smelting in the converter. *JOM*. 1961. Vol. 13. No. 11. P. 820–824.
10. *Evdokimov A.K., Pimenov, T.S., Shabalin R.I.* Obednenie shlakov mednogo proizvodstva [Depletion of copper slag production]. *Tsvet. metally*. 1987. No. 12. P. 39–41.
11. *Selivanov E.N., Belyaev V.V., Gulyaeva R.I., Kopytov A.S., Seliminski N.I.* Fazovyi sostav produktov i raspredelenie metallov pri flotatsii konverternykh shlakov Sredneural'skogo medeplavil'nogo zavoda [Phase composition of products and the distribution of metals in the flotation of converter slag the middle Ural copper smelter]. *Tsvet. metally*. 2008. No. 12. P. 23–27.
12. *Stirbanovic Z.M., Markovic Z.S.* The effect of copper bearing particles liberation on copper recovery from smelter slag by flotation. *Separat. Sci. Technol.* 2011. Vol. 46. No. 16. P. 2496–2500.
13. *Ziyadanogullari B.* Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag. *Separat. Sci. Technol.* 2000. Vol. 35. No. 12. P. 1963–1971.
14. *Karimi N., Vaghar R., Mohammadi M.R.T., Hashemi S.A.* Recovery of copper from the slag of khatoonabad flash smelting furnace by flotation method. *J. Inst. Eng. (India): Ser. D*. 2013. Vol. 94. No. 1. P. 43–50.
15. *Veiskaramia M., Noaparasta S.Z., Shafaeib M. Ghara-baghib C.* Cu recovery from copper smelter slag sample, using flotation with two-level fractional factorial design approach. *Hyrdometal. Proces*. 2014. No. 5. P. 12–16.
16. *Roy S., Datta A., Rehani S.* Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures. *Int. J. Miner. Proces*. 2015. Vol. 143. P. 43–49.
17. *Arustamyan M.A., Kalinin E.P., Alexeeva, Y.B.* Povyshe-nie pokazatelei obogashcheniya otval,nykh shlakov Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda [Increased enrichment of dump slag of Balkhash copper-smelting plant]. *Tsvet. metally*. 2016. No. 10. P. 54–57.
18. *Sabanova M.N., Savin G.A., Shadrinova I.V., Orekhova N.N.* Tipizatsiya mednykh shlakov Ural'skogo regiona, praktika i perspektivy flotatsionnoi pererabotki na deistvuyushchikh obogatitel'nykh fabrikakh [Typification of copper slags in the Urals region, practice and prospects of flotation processing at existing processing plants]. *Tsvet. metally*. 2013. No. 8. P. 14–19.
19. *Sabanova M.N., Shadrinova I.V., Orekhova N.N., Gorlova O.E.* Flotatsiya mednykh shlakov v usloviyakh zamknutogo vodooborota obogatitel'noi fabрики [Flotation of copper slags in a closed water circulation system concentrator]. *Tsvet. metally*. 2014. No. 10 (862). P. 16–24.
20. *Ryaboy V.I.* Proizvodstvo i primeneniye flotatsionnykh reagentov ZAO «Kvadrat Plus» [The production and use of flotation reagents JSC «Kvadrat Plus»]. Togliatti, JSC «Kvadrat Plus», 2012.
21. *Ryaboy V.I.* Osobennosti deistviya i primeneniya flotatsionnykh reagentov sobiratelei proizvodstva ZAO «Kvadrat Plyus» [Peculiarities of action and application of flotation reagents collectors of JSC «Kvadrat Plus»]. URL: <http://www.kvadratplus.ru>.
22. *Rumyantsev E.L.* Poluchenie nanodispersnoi kolloidnoi kremnievoi kisloty iz tekhnogennogo syr'ya [Obtaining nanosized colloidal silicic acid from man-made materials]. In: *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii* [Modern scientific researches and innovations]. 2013. No. 11. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28358>.
23. *Rumyantsev E.L., Beletskaya V.A., Kornienko I.D.* Issledovanie kolloidno-khimicheskikh zakonomernostei vyshchelachivaniya vysokoosnovnogo staleplavil'nogo shlaka [Study of colloidal-chemical laws of the leaching of highly basic steel-smelting slag]. *Izv. TulGU. Estestvennye nauki*. 2010. Vol. 1. P. 197.
24. *Shultz M.M.* Silikaty v prirode i praktike cheloveka [Silicates in the nature and practice of man]. *Sorosovskij obratovatel'nyy zhurnal*. 1997. No. 8. P. 45–51.
25. *Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E.* Vliyanie sposoba konditsionirovaniya vod na flotatsiyu pirotsoderzhashchikh shlakov mednoi plavki [The Influence of the method of water conditioning on the flotation of smelting copper slags peristeras]. In: *Kombinirovannyye processy pererabotki mineral'nogo syr'ya: Teoriya i praktika: Sb. tr. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Combined processes of mineral processing: Theory and practice: Materi. Int. Sci. and Tech. Conf. 2015. P. 89.

СОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНОВ ОКСИГИДРАТОМ ЖЕЛЕЗА, ЗАКРЕПЛЕННЫМ НА НОСИТЕЛЯХ

Часть 1. Органические носители

© 2018 г. В.В. Егоров, О.Ю. Маковская, С.В. Мамяченков, П.А. Козлов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
ПАО «Челябинский цинковый завод»

Статья поступила в редакцию 29.05.17 г., доработана 21.09.17 г., подписана в печать 09.10.17 г.

Рассмотрена возможность использования неорганического сорбента – оксигидрата железа (ОГЖ) – для удаления ионов F^- из технологических растворов цинкового производства. Выбран способ синтеза ОГЖ. Приведены результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Рассмотрена принципиальная возможность использования ионообменных смол в качестве носителей, модифицированных ОГЖ. Изучено формирование активного вещества на анионо- и катионообменных смолах. Показано, что наиболее прочные композитные сорбенты получаются при использовании сильнокислотных катионообменных смол с сульфогруппами. Описан способ внедрения ОГЖ в структуру материалов-носителей и получения композитных сорбентов. В качестве основы композита рекомендован сильнокислотный катионит КУ-2×8. Для формирования кристаллов ОГЖ β -модификации, распределенных по объему зерна ионита, насыщенные железом катиониты выдерживались в растворе хлорида натрия концентрацией 2,5 г/дм³ в течение 24 ч при температуре 85 °С. Аниониты выдерживались в растворе сульфата железа (III) с добавкой хлорида натрия в течение 24 ч при $t = 85$ °С. При этом наблюдалось образование пленок оксигидрата железа на поверхности зерен сорбента. Сорбция фтора осуществлялась в статическом режиме из модельного раствора с концентрацией $F^- = 100$ мг/дм³ при $t = 60$ °С. Сорбция на анионите АВ-17×8 проводилась при $t = 20$ °С. Поглощенный фтор десорбировался 0,1 М раствором NaOH при $t = 60$ °С в течение 2 ч. Синтезированный композитный сорбент КУ-2×8–ОГЖ имеет емкость по фтору 0,7–1,1 мг/г и может быть регенерирован с получением легкоутилизируемого фторсодержащего элюата.

Ключевые слова: оксигидрат железа, ионит, сорбция, фторид-ион, очистка, КУ-2×8, АВ-17×8.

Егоров В.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: yegorov_87@mail.ru.

Маковская О.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: makovskaya@inbox.ru.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Козлов П.А. – докт. техн. наук, начальник инженерного центра ПАО «Челябинский цинковый завод» (454008, г. Челябинск, Свердловский тракт, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Для цитирования: Егоров В.В., Маковская О.Ю., Мамяченков С.В., Козлов П.А. Сорбция фторид-ионов оксигидратом железа, закрепленным на носителях. Часть 1. Органические носители // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 15–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-15-23.

Egorov V.V., Makovskaya O.Yu., Mamyachenkov S.V., Kozlov P.A.

Sorption of fluoride ions by iron oxyhydrate fixed on the carriers. Part 1. Organic carriers

The article considers possibility of using inorganic sorbent – iron oxyhydrate (IOH) – to remove F^- ions from process solutions of zinc production. The method of IOH synthesis is chosen. The results of scanning electron microscopy and X-ray phase analysis are presented. The principal possibility of using ion-exchange resins as IOH-modified carriers is considered. The paper studies active substance formation on anion and cation exchange resins. It is shown that the most durable composite sorbents are obtained using strongly acidic cation exchange resins with SO_3^- groups. A method for introducing IOH into the structure of carrier materials and obtaining composite sorbents is described. The KU-2×8 strongly acidic cation exchanger is recommended as a composite base. Cation exchangers saturated with iron were held in a sodium chloride solution with a concentration of 2,5 g/dm³ for 24 hours at 85 °C to ensure formation of β -modification IOH crystals distributed over the ion exchanger grain volume. Anion exchangers were held in an iron(III) sulfate solution with added sodium chloride for 24 hours at 85 °C. At the same time, iron oxyhydrate films formed on the surface of sorbent grains were observed. Fluorine sorption was carried out in a static mode from a standardized test solution with a concentration

of $F^- = 100 \text{ mg/dm}^3$ at 60°C . Sorption on the AB-17×8 anionite was carried out at 20°C . Absorbed fluorine was desorbed by the NaOH (0,1 M) solution at 60°C for 2 hours. The synthesized KU-2×8-IOH composite sorbent has a fluorine capacity of 0,7–1,1 mg/g, and can be regenerated with resulting easily utilizable fluorine-containing eluate.

Keywords: iron oxyhydrate, ion exchanger, sorption, fluoride ion, purification, KU-2×8, AV-17×8.

Yegorov V.V. – Postgraduate, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: yegorov_87@mail.ru.

Makovskaya O.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: makovskaya@inbox.ru.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Kozlov P.A. – Dr. Sci. (Tech.), Head of the Engineering center of the JSC «Chelyabinsk Zink Plant» (454008, Russia, Chelyabinsk, Sverdlovskiy trakt, 24). E-mail: pak@zinc.ru.

Citation: *Egorov V.V., Makovskaya O.Yu., Mamyachenkov S.V., Kozlov P.A.* Sorbtsiya ftorid-ionov oksidratom zheleza, zakreplennym na nositelyakh. Chast' 1. Organicheskie nositeli. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 15–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-15-23.

Введение

В последнее время наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства, что связано, в первую очередь, с вовлечением в переработку техногенного Zn-содержащего сырья, например пылей электродуговых сталеплавильных печей [1]. При подготовке подобных Zn-содержащих продуктов широко применяется вельц-процесс [2], при этом в обогащенном цинком продукте в значительной степени концентрируются легковозгоняемые галогениды.

В результате присутствия сверхлимитных количеств ионов F^- и Cl^- в электролите происходит коррозия свинцовых анодов и алюминиевых матриц катодов [3]. Таким образом, повышенное содержание фтора оказывает крайне негативное влияние на действующую технологию электроэкстракции цинка, проявляющееся в эффекте «трудной сдирки» [4]. При этом становится невозможным использование автоматизированных катодосдирочных линий, а ручная сдирка связана со значительными издержками и неэффективна. Кроме нарушения режима работы электролизного цеха часть катодного цинка, не поддающегося отделению от алюминиевой основы, подвергается растворению и повторной электроэкстракции.

Сорбционные методы широко применяются в гидрометаллургии для очистки технологических растворов от вредных примесей. С помощью сорбционных процессов проводится очистка от разнообразных анионов и катионов. Преимущества сорбционной очистки заключаются в возможности обработки больших объемов растворов, дости-

жении минимальных остаточных концентраций примесей, а также их удалении на фоне преобладающих количеств других элементов.

Сорбционная очистка от фтора возможна с применением анионообменных смол [5, 6], например АВ-17×8, АВ-27 и ЭДЭ-10П. Однако их использование в масштабах действующего крупнотоннажного производства не только экономически нерентабельно, но и сопряжено с образованием большого количества промывных вод, требующих утилизации.

Особый интерес представляют неорганические вещества, обладающие способностью активно поглощать ионы фтора [7–9]. В ряде работ были изучены активированный оксид алюминия [10, 11], оксигидраты железа (ОГЖ) [12, 13], а также композиты на их основе [14–16]. ОГЖ является недорогим в получении активным веществом, позволяющим достаточно полно удалять ионы фтора из растворов, имеющих сложный химический состав [18].

Известен ряд способов синтеза ОГЖ гидролизом растворов солей железа [19, 20]. Субмикронный размер частиц, с одной стороны, обеспечивает высокую удельную поверхность и сорбционную активность вещества, но в то же время создает ряд трудностей при проведении технологических операций. Так, было установлено, что образующиеся суспензии ОГЖ в сульфатных растворах практически не поддаются фильтрации, поэтому их применение в исходном виде невозможно.

Известно использование композитного сорбента на основе катионообменной смолы и сое-

динений железа для удаления цветных металлов в широком диапазоне pH [21]. Согласно литературным данным для очистки сульфатных растворов от F^- -ионов наиболее перспективен композитный сорбент на основе ионообменной смолы с внедренным ОГЖ.

В данной работе рассмотрены способы и материалы для создания композитного сорбента на основе ОГЖ. Выбор материала-носителя обусловлен следующими критериями: доступностью, прочностью получаемого композитного сорбента, эффективностью сорбции целевого компонента и требованиями к составу очищенных растворов. Полученные сорбенты также должны обладать хорошей смачиваемостью и легко отделяться от раствора. Были изучены возможности применения композитных сорбентов для очистки цинкового электролита от фтора и хлора.

Методика проведения экспериментов

Для синтеза ОГЖ проводили выдержку растворов сульфата железа $Fe_2(SO_4)_3$ либо хлорида железа $FeCl_3$ в присутствии ионов Cl^- при $t = 85^\circ C$ в течение 24 ч. В случае использования $Fe_2(SO_4)_3$ в качестве источника Cl^- дополнительно вводили хлорид натрия до концентрации $2,5 \text{ г/дм}^3$. В роли носителей для закрепления активного вещества выбраны ионообменные смолы АВ-17×8, ЭДЭ-10П, КУ-2×8, КУ-23 и КБ-4П (табл. 1).

Модификацию анионитов проводили в термостатированном стакане при $t = 85^\circ C$, $\tau = 24 \text{ ч}$. Навеску носителя загружали в $0,1 \text{ М}$ раствор $Fe_2(SO_4)_3$ и $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Раствор постоянно перемешивали

до установления стабильного значения pH, после чего перемешивание отключали и герметизировали стакан. До окончания времени синтеза поддерживали температуру раствора на уровне $85^\circ C$. Полученный композитный сорбент отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и железа.

Модификацию катионитов проводили в 2 этапа. Сначала насыщали катионит в $0,1 \text{ М}$ растворе $FeCl_3$ в течение 24 ч. Насыщенный железом ионит отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой, загружали в раствор $NaCl$ с концентрацией $2,5 \text{ г/дм}^3$ и выдерживали 24 ч при $t = 85^\circ C$ для формирования ОГЖ β -модификации.

Сорбцию фтора осуществляли в статическом режиме из модельного раствора, приготовленного растворением реактива NaF марки ЧДА до концентрации $F^- 100 \text{ мг/дм}^3$. Известно, что сорбционная способность ОГЖ увеличивается с повышением температуры [22]. Продолжительность сорбции на модифицированных сорбентах составляла 2 ч при $t = 60^\circ C$. Сорбцию на анионите АВ-17×8 проводили в течение 24 ч при $t = 20^\circ C$. Десорбцию поглощенного фтора осуществляли раствором $NaOH$ ($0,1 \text{ М}$) при $t = 60^\circ C$ в течение 2 ч.

Концентрацию ионов фтора в растворах определяли потенциометрическим методом [23] при помощи ионселективного электрода ЭЛИС 131F.

Результаты и их обсуждение

При синтезе ОГЖ отмечено преимущественное формирование стержневидных кристаллов

Таблица 1

Физико-химические свойства использованных в экспериментах ионитов

Марка ионита	Функциональная группа	Матрица	Структура матрицы	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$	Производитель
АВ-17	$-N^+(CH_3)_3$	Стирол, дивинилбензол, триметиламин	Гелевая	2,5–3,3	ПО «Токем», Россия
ЭДЭ-10П	$-N^+R_3, =NH, \equiv N$	ПЭПА, эпихлоргидрин	Гелевая	3,2–4,0	ПАО «Уралхимпласт», Россия
КУ-2×8	$-SO_3H$	Стирол, дивинилбензол	Гелевая	2,8–3,0	ПО «Токем», Россия
КУ-23	$-SO_3H$	Стирол, дивинилбензол	Макропористая	2,3–2,8	ПАО «Азот», Украина
КБ-4П	$-COOH$	Метилакрилат, дивинилбензол	Макропористая	2,5–4,0	ГП «Смолы», Украина

длиной 300–400 нм и диаметром около 100 нм (рис. 1). Снимок получен при помощи растрового электронного микроскопа JSM-6460LV («Jeol», Япония).

Также проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2) на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия), в результате которого было подтверждено образование оксигидратов железа — акаганейта ($\text{FeOON}[\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}]_{0,25}$) и ферроксигита (FeOON).

Анионообменные смолы использованы в качестве носителей на основании предположения, что ионы фтора будут поглощаться как кристаллами ОГЖ, так и функциональными группами ионита. Однако обнаружено, что слой ОГЖ полностью изолирует поверхность зерен сорбента от раствора (см. рис. 3 и 4).

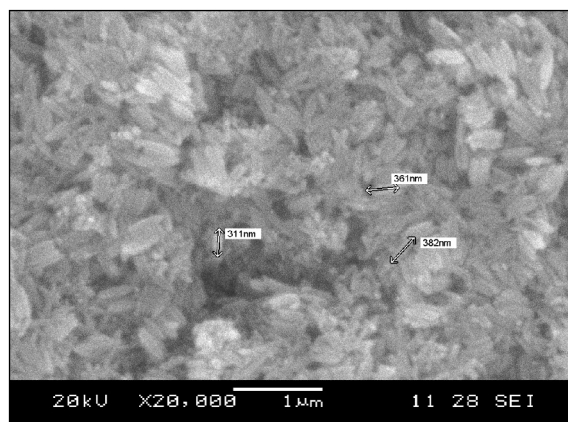


Рис. 1. Микрофотография синтезированного образца ОГЖ, полученная методом растровой электронной микроскопии

Увеличение – 20 000^х

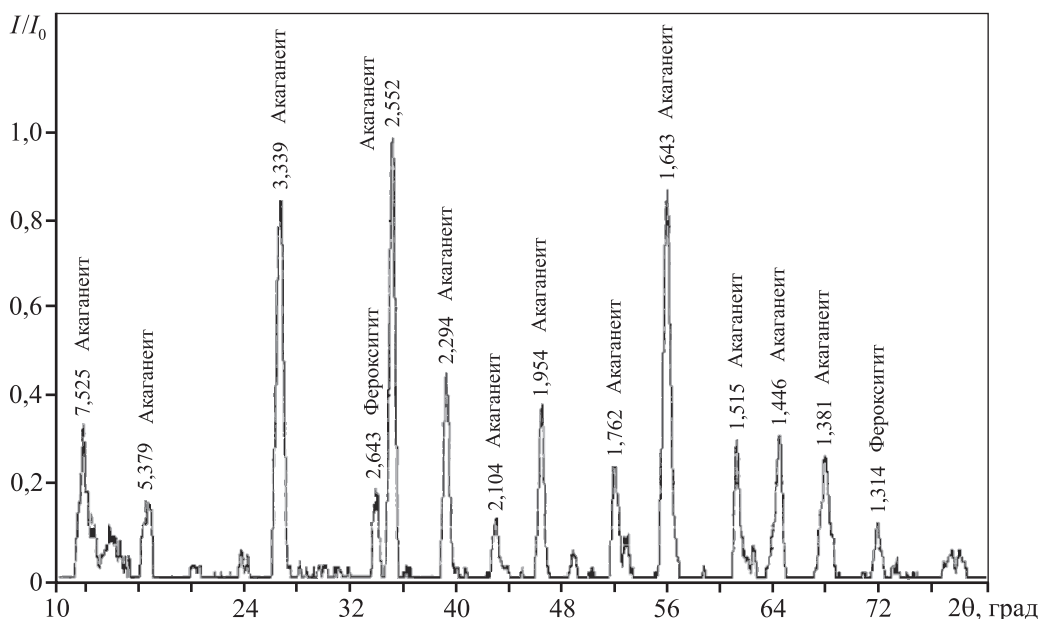


Рис. 2. Рентгенограмма образца ОГЖ

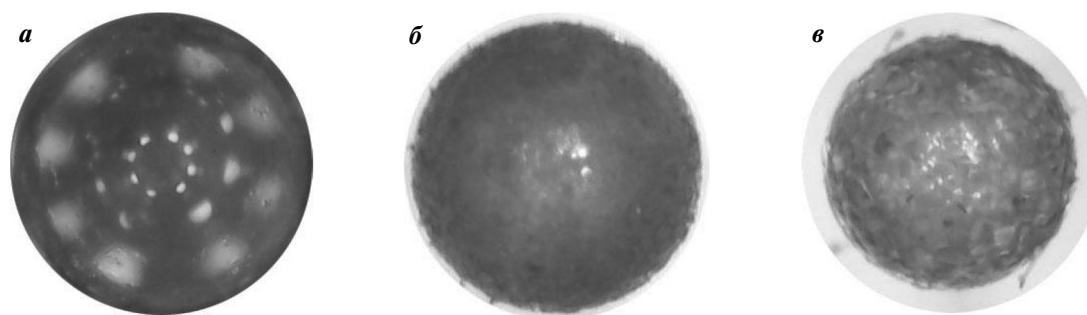


Рис. 3. Зерна ионита АВ-17 \times 8 (\times 50)

а – исходный ионит, *б* – модифицированный в OH^- - форме, *в* – модифицированный в Cl^- - форме

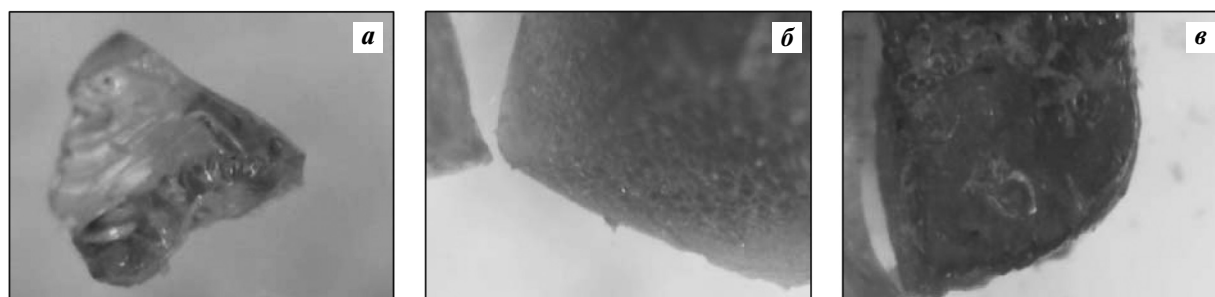


Рис. 4. Зерна ионита ЭДЭ-10П (×50)

a – исходный ионит, *б* – модифицированный в OH^- -форме; *в* – модифицированный в Cl^- -форме

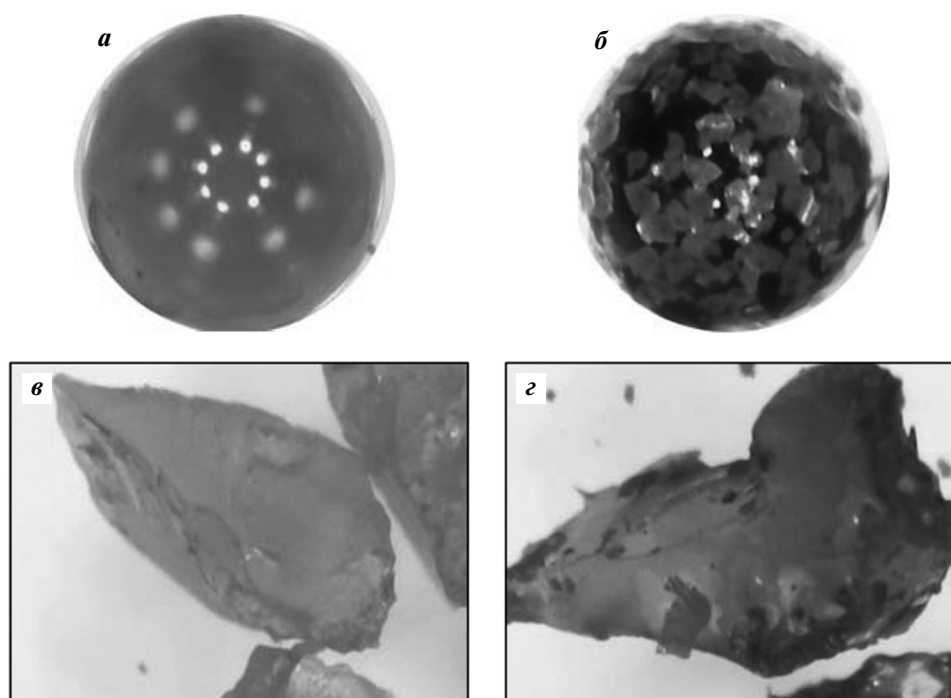


Рис. 5. Сорбенты после 3 циклов сорбции–десорбции (×25)

a – АВ-17×8 в OH^- -форме, *б* – АВ-17×8 в Cl^- -форме, *в* – ЭДЭ-10П в OH^- -форме, *г* – ЭДЭ-10П в Cl^- -форме

Было установлено, что после модификации композит на основе АВ-17×8 содержал 0,26 мас.% Fe, а на основе ЭДЭ-10П — в среднем 1,0–1,5 мас.% Fe. Для оценки качества покрытия сделаны снимки образцов модифицированных смол с увеличением в 100–250 раз. Как для АВ-17×8, так и для ЭДЭ-10П отмечается формирование более плотного слоя ОГЖ в случае использования сорбентов в OH^- -форме.

Как видно из рис. 5, после 3 циклов применения модифицированных смол в режиме сорбция–десорбция носитель практически полностью лишается покрытия. Сопоставимые значения статической обменной емкости (СОЕ) на 4-м цикле

сорбции для модифицированных и немодифицированных сорбентов также косвенно подтверждают, что сорбция фтора протекает за счет функциональных групп (табл. 2). Так же, как и в случае применения сорбентов, модифицированных импрегнированием, раствор после сорбции содержал частицы ОГЖ. Однако сформированные на смолах частицы обладали существенно большими размерами и относительно легко могли быть отделены фильтрацией.

В результате проведенных опытов доказана неэффективность описанного способа модификации анионитов. Совместное действие внедренно-

Таблица 2
Значения СОЕ по фтору для анионитов

Сорбент	СОЕ, мг/г				Снижение емкости, %
	1-й цикл	2-й цикл	3-й цикл	4-й цикл	
АВ-17×8	2,095	2,042	1,822	1,99	5,1
АВ-17×8 Сl	1,405	1,104	1,145	1,283	8,7
АВ-17×8 ОН	1,010	1,030	0,979	0,98	3,0
ЭДЭ-10П	2,105	1,988	1,991	2,016	4,2
ЭДЭ-10П Сl	2,280	2,130	1,850	2,017	11,5
ЭДЭ-10П ОН	1,850	1,814	1,725	1,79	3,3

Таблица 3
СОЕ композита КУ-2×8-ОГЖ по галогенидам

№ опыта	F ⁻			Cl ⁻		
	C _{нач} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	СОЕ, мг/г	C _{нач} , мг/дм ³	C _{кон} , мг/дм ³	СОЕ, мг/г
1	37	14	1,513	—	—	—
2	—	—	—	350	89	16,6
3	41	28,8	0,66	255	205	5,7
4	41	32,3	0,47	255	211	5,5

го активного вещества и функциональных групп анионита не подтверждено.

При модификации катионитов получены однородные композиты с равномерным распределением ОГЖ по объему зерна. На основании данных [24] предполагается, что емкость композитных сорбентов возрастает с увеличением содержания железа. С этой целью был использован сильнокислотный катионит КУ-23 — макропористый аналог гелевого катионита КУ-2×8. Кроме того, были проведены эксперименты по насыщению катионита КБ-4П железом при оптимальном рН [25].

Было установлено, что увеличение содержания железа в модифицированных катионитах свыше 5 мас.% не приводит к значительному росту емкости сорбента по фторид-иону (рис. 6). Вместе с тем наличие свободных функциональных групп ионита обеспечивает возможность дополнительной очистки растворов от ионов металлов.

Была проведена серия экспериментов (табл. 3) по сорбции ионов галогенидов из индивидуальных растворов солей NaF и NaCl (опыты 1 и 2) и сульфатного модельного раствора, аналогичного

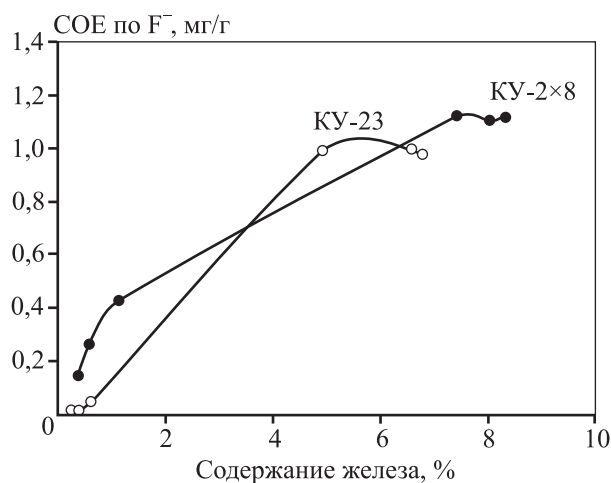


Рис. 6. Зависимость емкости сорбента по F⁻ от содержания железа в фазе ионита

по составу цинковому электролиту (опыты 3 и 4). Сорбцию проводили при температуре 60 °С в течение 2 ч. Разница в емкости для сульфатных растворов и растворов солей, вероятно, связана с конкурентной сорбцией анионов, а также высоким солевым фоном.

Заключение

Изучена возможность применения оксигидрата железа для удаления фторид-ионов из цинксодержащих растворов. Предложен способ получения композитного сорбента на его основе. В качестве носителей использованы синтетические ионообменные смолы.

В случае применения анионитов ОГЖ формирует пленку на поверхности зерен и блокирует функциональные группы смолы, что не позволяет реализовать ионообменный механизм поглощения. Показано, что соединения железа не образуют устойчивой связи с зернами анионитов и в процессе эксплуатации отслаиваются.

Катиониты сорбируют ионы железа, и в результате последующей обработки ОГЖ формируется непосредственно в фазе сорбента. Было установлено, что увеличение содержания железа в модифицированных катионитах свыше 5 мас.% не приводит к значительному росту емкости сорбента по фторид-иону.

В качестве носителя предлагается использовать сильнокислотный катионит КУ-2×8. Емкость полученного сорбента по фтору составляет 1,1 мг/г, а ее снижение после 3 циклов сорбции — 10÷15 %. Десорбцию рекомендовано проводить 0,1 М раствором NaOH, при этом степень десорбции достигает 80—95 %.

Литература

1. Селиванов Е.Н., Брюквин В.А. Оценка масштабов образования цинксодержащих отходов в цветной металлургии России // Тр. Междунар. конгр. «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (г. Екатеринбург, 13—15 июня 2012 г.). Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. С. 56—61.
2. Паньшин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельц-комплексе ОАО «ЧЦЗ» // Экология и пром-сть России. 2012. No. 11. С. 4—6.
3. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка. М.: Руда и металлы, 2006.
4. Xue T., Cooper W.C., Pascual R., Saimoto S. Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte // J. Appl. Electrochem. 1991. Vol. 21. No. 3. P. 238—246.
5. Аряшев В.П., Новосельцев В.С., Крутовская Л.А. Способ извлечения фтора из растворов: А.с. 715476 (СССР). 1980.
6. Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A. Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studies // J. Environmental Eng. Management. 2014. Vol. 13. No. 1. P. 205—214.
7. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. No. 3. С. 380—429.
8. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides: Review // Int. J. Eng. Sci. Technol. 2010. Vol. 2. No. 8. P. 127—146.
9. Hiroshi Hata, Kenji Haiki, Kazuko Nishina, Masatami Sakata. Fluorine adsorbent/desorbent applicable in electrolytic solution for zinc electro-refining and method for removing fluorine using the fluorine adsorbent/desorbent: Pat. 8597519 (US). 2013.
10. Дидик М.В., Кроначева Т.Н., Ермакова М.Е. Адсорбция фторид-ионов на оксиде алюминия // Вестн. Удмуртского ун-та. 2013. No. 1. С. 29—34.
11. Khichar M., Kumbhat S. Defluoridation. A review of water from aluminium and alumina based compound // Int. J. Chem. Stud. 2015. Vol. 2(5). P. 04—11.
12. Zhao J., Lin W., Chang Q., Li W., Lai Y. Adsorptive characteristic of akaganeite and its environmental applications: a review // Environmental Technol. Rev. 2012. No. 1. P. 114—126.
13. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2011. No. 2. С. 60—88.
14. Jing Zhang, Nan Chen, Zhen Tang, Yang Yu, Qili Hu, Chuangping Feng. A study of the mechanism of fluoride adsorption from aqueous solutions onto Fe-impregnated chitosan // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 12041—12050.
15. Villalba J.C., Constantino V.R.L., Anaissi F.J. Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization // J. Colloid and Interface Sci. 2010. Vol. 349. P. 49—55.
16. Dehou S.C., Mabingui J., Lesven L., Wartel M., Boughriet A. Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects // J. Water Resource Protect. 2012. No. 4. P. 464—473.
17. SenGupta A., Cumbal L. Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for selective removal of contaminating ligands from fluids: Pat. 20050156136 (US). 2004.
18. Sujana M.G., Anand S. Iron and aluminium based mixed

- hydroxides: A novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 6956—6962.
19. *Remazeilles C., Refait Ph.* On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments // *Corros. Sci.* 2007. No. 49. P. 844—857.
 20. *Tatsuo Ishikawa, Sho Miyamoto, Kazuhiko Kandori, Take-nori Nakayama.* Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts // *Corros. Sci.* 2005. No. 47. P. 2510—2520.
 21. *Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н.* Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. No. 6. С. 830—839.
 22. *Jun Cai, Jia Liu, Zi Gao, Navrotsky A., Suib S.L.* Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 12. P. 4595—4602.
 23. *Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чунахин М.С.* Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия, 1991.
 24. *Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С.* Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов // *Журн. физ. химии.* 2013. No. 87 (10). С. 1721—1727.
 25. *Паршина И.Н., Стрялков А.В.* Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов // *Вестн. ОГУ,* 2003. No. 5. С. 107—109.
 4. *Xue T., Cooper W.C., Pascual R., Saimoto S.* Effect of fluoride ions on the corrosion of aluminium in sulphuric acid and zinc electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* 1991. Vol. 21. No. 3. P. 238—246.
 5. *Aryashev V.P., Novosel'tsev V.S., Krutovskaya L.A.* Sposob izvlecheniya ftora iz rastvorov [Method of removal of fluorine from solutions]: С.А. 715476 (USSR). 1980.
 6. *Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A.* Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studie. *J. Environmental Eng. Management.* 2014. Vol. 13. No. 1. P. 205—214.
 7. *Pechenyuk S.I.* Sorbtsiya anionov na oksigidroksidakh metallov (obzor) [Anion sorption on metal oxyhydroxides]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2008. Vol. 8. No. 3. P. 380—429.
 8. *Mohapatra M., Anand S.* Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides: Review. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. Vol. 2. No. 8. P. 127—146.
 9. *Hiroshi Hata, Kenji Haiki, Kazuko Nishina, Masatami Sakata.* Fluorine Adsorbent/desorbent applicable in electrolytic solution for zinc electro-refining and method for removing fluorine using the fluorine adsorbent/desorbent: Pat. 8597519 (US). 2013.
 10. *Didik M.V., Kropacheva T.N., Ermakova M.E.* Adsorbtsiya ftorid-ionov na okside alyuminiya [Adsorption of fluoride ions on aluminum oxide]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta.* 2013. Vol. 1. P. 29—34.
 11. *Khichar M., Kumbhat S.* Defluoridation. A review of water from aluminium and alumina based compound. *Int. J. Chem. Stud.* 2015. Vol. 2(5). P. 04—11.
 12. *Zhao J., Lin W., Chang Q., Li W., Lai Y.* Adsorptive characteristic of akaganeite and its environmental applications: a review. *Environmental Technol. Rev.* 2012. No. 1. P. 114—126.
 13. *Frolova S.I., Kozlova G.A., Khodyashev N.B.* Ochistka tekhnogennykh stochnykh vod oksigidratami zheleza [Purifying of antropogenic sewage water by ferrum oxyhydrates]. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya.* 2011. No. 2. P. 60—88.
 14. *Jing Zhang, Nan Chen, Zhen Tang, Yang Yu, Qili Hu, Chuangping Feng.* A study of the mechanism of fluoride adsorption from aqueous solutions onto Fe-impregnated chitosan. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 12041—12050.
 15. *Villalba J.C., Constantino V.R.L., Anaissi F.J.* Iron oxyhydroxide nanostructured in montmorillonite clays: Preparation and characterization. *J. Colloid and Interface Sci.* 2010. Vol. 349. P. 49—55.
 16. *Dehou S.C., Mabingui J., Lesven L., Wartel M., Boughriet A.* Improvement of Fe(II)-adsorption capacity of

- FeOOH-coated brick in solutions, and kinetics aspects. *J. Water Resource Protect.* 2012. No. 4. P. 464—473.
17. *SenGupta A., Cumbal L.* Method of manufacture and use of hybrid anion exchanger for selective removal of contaminating ligands from fluids: Pat. 20050156136 (US). 2004.
 18. *Sujana M.G., Anand S.* Iron and aluminium based mixed hydroxides: A novel sorbent for fluoride removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 6956—6962.
 19. *Remazeilles C., Refait Ph.* On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments. *Corros. Sci.* 2007. No. 49. P. 844—857.
 20. *Tatsuo Ishikawa, Sho Miyamoto, Kazuhiko Kandori, Takenori Nakayama.* Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts. *Corros. Sci.* 2005. No. 47. P. 2510—2520.
 21. *Markov V.F., Ikanina E.V., Maskaeva L.N.* Issledovanie ionoobmennyykh svoystv kompozitsionnogo sorbenta na osnove kationita KU-2 \times 8 i gidroksida zheleza (III) po otnosheniyu k ionam medi (II) [Investigation of the ion-exchange properties of a composite sorbent based on KU-2 \times 8 cation exchanger and iron (III) hydroxide with respect to copper (II) ions]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2010. Vol. 10. No. 6. P. 830—839.
 22. *Jun Cai, Jia Liu, Zi Gao, Navrotsky A., Suib S.L.* Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13. No. 12. P. 4595—4602.
 23. *Demina L.A., Krasnova N.B., Yurishcheva B.S., Chupakhin M.S.* Ionometriya v neorganicheskom analize [Ionometriya in the inorganic analysis]. Moscow: Khimiya, 1991.
 24. *Pastukhov A.V., Davankov V.A., Lubentsova K.I., Kosandrovich E.G., Soldatov V.S.* Struktura i svoystva magnitnykh kompozitnykh sorbentov na osnove sverkhsshitykh polistirololov [Structure and properties of magnetic composite sorbents based on hypercrosslinked polystyrenes]. *Zhurn. Fiz. Khimii.* 2013. No. 87 (10). P. 1721—1727.
 25. *Parshina I.N., Stryapkov A.V.* Sorbtsiya ionov metallov organicheskimi kationitami iz kar'ernykh rastvorov [Sorption of ions of metals organic kationita from career solutions]. *Vestnik OGU.* 2003. No. 5. P. 107—109.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОФИЛЬ ГАРНИСАЖА В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

© 2018 г. В.В. Стаханов, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.Е. Галашев

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

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

Статья поступила в редакцию 21.12.17 г., доработана 19.04.18 г., подписана в печать 27.04.18 г.

Проведено теоретическое исследование влияния химического состава электролита и его перегрева на профиль гарнисажа, формируемого в ванне для выплавки алюминия. Были выбраны три состава электролита: (1) натриевый криолит с криолитовым отношением $КО = 2,7$; (2) криолит с $КО = 2,7 + 5 \text{ мас.}\% \text{ CaF}_2$; (3) криолит с $КО = 2,7 + 5 \text{ мас.}\% \text{ CaF}_2 + 5 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Температуры перегрева ликвидуса электролита составляли 5, 10, 15 и 20 °С. Расчеты выполнены с помощью метода конечных элементов. Была применена упрощенная конструкция алюминиевого электролизера с предварительно обожженным анодом. Для расчета температурного поля использовалась математическая модель в приближении Буссинеска, содержащая уравнение Навье–Стокса, а также уравнения теплопроводности и несжимаемости. Установлена ключевая роль перегрева электролита на формирование гарнисажа, образующийся профиль которого зависит от коэффициента теплопереноса и теплофизических свойств материалов. Наименьшая толщина гарнисажа при одинаковом перегреве наблюдалась в электролите состава 3, а профили образованного гарнисажа для образцов 1 и 2 практически совпали. Толщина сформированного гарнисажа при перегреве на 5 град составила более 7 см, а разность температур между гарнисажем, соприкасающимся с электролитом, и стенкой бортового блока – 20+25 град. Выявлено, что практически полное исчезновение гарнисажа происходит при перегреве ликвидуса электролита на 20 град.

Ключевые слова: алюминий, гарнисаж, температурное поле, моделирование, метод конечных элементов, электролизер, перегрев.

Стаханов В.В. – лаборант лаборатории электродных процессов Института высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН (620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20). E-mail: slavastahanov@mail.ru.

Редькин А.А. – ст. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН. E-mail: a.redkin@ihte.uran.ru.

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., науч. руководитель ИВТЭ УрО РАН; зав. кафедрой технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Галашев А.Е. – докт. физ.-мат. наук., гл. науч. сотрудник отдела электролиза лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН. E-mail: alexander-galashhev@yandex.ru.

Для цитирования: Стаханов В.В., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Галашев А.Е. Влияние перегрева и состава электролита на профиль гарнисажа в алюминиевом электролизере // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 24–30.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-24-30.

Stakhanov V.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Galashev A.E.

Influence of electrolyte composition and overheating on the sideledge in the aluminum cell

The paper presents a theoretical study conducted to investigate the effect that the chemical composition of electrolyte and its overheating have on the size of sideledge formed in an aluminum smelting bath. Three electrolyte compositions were chosen: (1) sodium cryolite with the cryolite ratio $CR = 2,7$; (2) cryolite $CR = 2,7 + 5 \text{ wt.}\% \text{ CaF}_2$; (3) cryolite $CR = 2,7 + 5 \text{ wt.}\% \text{ CaF}_2 + 5 \text{ wt.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. The electrolyte liquidus overheating temperatures were 5, 10, 15 and 20 °C. Calculations were performed using the finite element method. A simplified design of an aluminum cell was used with a prebaked anode. The temperature field was calculated using a mathematical model based on the Boussinesq approximation, which contains the Navier–Stokes equation as well as thermal conductivity and incompressibility equations. The key role of electrolyte overheating in sideledge formation was established. The resulting sideledge profile depends on the heat transfer coefficients and thermophysical properties of materials. The smallest sideledge thickness with the same electrolyte overheating was observed in cryolite composition 3, and the profiles of the formed sideledge for samples 1 and 2 were nearly the same. The thickness of the sideledge formed with a 5 degree overheating exceeded 7 cm and the difference in temperature between the sideledge in contact with electrolyte and the side block wall was 20–25 degrees. It was found that the virtually total disappearance of the sideledge occurs at electrolyte liquidus overheating by 20 degrees.

Keywords: aluminum, sideledge, temperature field, modeling, finite element method, aluminum cell, overheating.

Stakhanov V.V. – Laboratory assistant, Laboratory of electrode processes, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS (IHTE UB RAS) (620137, Russia, Ekaterinburg, Akademicheskaya 20).

E-mail: slavastahanov@mail.ru.

Redkin A.A. – Senior researcher, Laboratory of electrode processes, IHTE UB RAS. E-mail: a.redkin@ihite.uran.ru.

Zaikov Yu.P. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Research supervisor of IHTE UrB RAS, Head of Department «Technology of electrochemical productions», Ural Federal University n. a. first President of Russia B.N. Yeltsin (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: dir@ihite.uran.ru.

Galashev A.E. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Principal researcher, Laboratory of electrode processes, IHTE UB RAS.

E-mail: alexander-galashev@yandex.ru.

Citation: *Stakhanov V.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Galashev A.E. Vliyanie peregreva i sostava elektrolita na profil' garnisazha v alyuminievom elektrolizere. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 4. P. 24–30.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-24-30.

Введение

Основной тенденцией развития алюминиевой промышленности последних лет является увеличение токовой нагрузки электролизных ванн. Если 50 лет назад высокоамперными электролизерами считались аппараты с током 80 кА [1], то в настоящее время таковыми являются установки с токовой нагрузкой более 400 кА [2, 3]. Рост мощности электролизеров предъявляет повышенные требования к конструкционным материалам и, кроме того, приводит к увеличению тепловых потоков, что делает более неустойчивым тепловое равновесие. Это является причиной нестабильности формирования защитного гарнисажа и сокращения срока эксплуатации ванны.

Основным параметром, который определяет размеры и структуру гарнисажа, является перегрев электролита, т.е. превышение рабочей температуры электролиза над температурой ликвидуса расплава [4, 5]. Этот параметр должен поддерживаться постоянным, однако любые изменения в составе солевой ванны приведут к изменению температуры ликвидуса, что скажется на величине перегрева. Значительное влияние на температуру ликвидуса расплава оказывают добавки глинозема и фторида кальция. Изменение их содержания воздействует также на другие свойства, такие, как тепло- и электропроводность, что также влияет на распределение температур в объеме электролизера. Определение профиля гарнисажа в реальных условиях для различных составов электролита требует большого числа повторений экспериментальных исследований, а следовательно, и необходимого для этого времени, что в условиях работающего промышленного электролизера практически невозможно. Поэтому моделирование процессов образования защитного слоя застывшего электро-

лита на стенке бортового блока алюминиевого электролизера становится актуальным.

Моделирование температурного поля электролизера может быть реализовано с использованием метода конечных элементов (МКЭ) [6–8]. Введение понятия «конечный элемент» позволяет преодолеть проблему бесконечного количества точек связи сплошного тела путем его разбиения на конечные элементы (исчислимого количества), взаимодействующие между собой только в точках соединения.

Около 30 лет назад этот способ начал применяться для моделирования процессов, происходящих в алюминиевом электролизере [9]. Сначала это были частные задачи, которые касались отдельных конструкций электролизера, однако со временем начали разрабатываться модели для всего аппарата в целом. Наиболее часто МКЭ используется для моделирования распределения температур в объеме электролизера в зависимости от влияния различных факторов. Анализ температурных полей может быть выполнен и с помощью других методов. В частности, в Университете Оклэнда разработана собственная программа расчета этой характеристики алюминиевого электролизера, основанная на решении методом конечных разностей [10, 11].

Задачей настоящего исследования являлось изучение влияния состава электролита и его перегрева на формирование гарнисажа. Расчет тепловых и электрических полей в электролите производился с помощью метода конечных элементов, реализуемого в программном пакете ANSYS v17.2. Использована упрощенная конструкция алюминиевого электролизера с предварительно обожженными анодами. Ее применение упрощает расчеты, не из-

меня характера влияния состава электролита и перегрева на параметры гарнисажа. В дальнейшем планируется провести расчеты для конструкций, близких к используемым в промышленности.

Расчетная модель

Для расчета температурных и электрических полей электролизера, которые влияют на профиль гарнисажа, решаются уравнения, приведенные ниже.

Температурное поле

Для описания конвекции в жидкостях и газах применяются уравнения тепловой конвекции в приближении Буссинеска. Модель включает в себя уравнения Навье—Стокса, теплопроводности и несжимаемости. Химические процессы, происходящие в объеме электролизера, косвенно учитываются в параметрах, задаваемых в математической модели.

Для решения задач, связанных с нахождением температурного поля, необходимо иметь дифференциальное уравнение теплопроводности, которое описывает зависимость между температурой, временем и координатами элементарного объема:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q, \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); c — теплоемкость, Дж/(кг·К); ρ — плотность материала, кг/м³; Q — внутреннее тепловыделение, Вт/м³, которое связано с выделением Джоулева тепла при прохождении электрического тока.

Уравнение Навье—Стокса имеет вид

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho(T)g, \quad (2)$$

где \mathbf{v} — скорость течения жидкости, м/с; p — давление, Па; η — динамическая вязкость, Па·с; $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения.

Для описания зависимости плотности от температуры применяется линейная аппроксимация

$$\rho(T) = \rho_0(1 - \beta\theta), \quad (3)$$

где ρ_0 — плотность жидкости при равновесной температуре T_0 , кг/м³; β — коэффициент объемного расширения, К⁻¹; $\theta = T - T_0$ — отклонение температуры от равновесного состояния, К.

Уравнение несжимаемости представлено в виде

$$\text{div} \mathbf{v} = 0. \quad (4)$$

Непрерывные тепловые потоки в объеме электролизера, обусловленные теплопроводностью, конвекцией и излучением, влияют на формирование гарнисажа. Следовательно, для решения поставленной задачи необходимо учитывать все три вида теплопередачи.

Изменение плотности теплового потока за счет теплопроводности определяется законом Фурье:

$$\mathbf{q} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{k} \right), \quad (5)$$

где \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} — единичные векторы в декартовой системе координат.

В случае конвективной теплопроводности плотность теплового потока на границах электролита и стенки, электролита и гарнисажа, а также наружных стенок электролизера и окружающего воздуха определяется по формуле Ньютона—Рихмана:

$$q_k = \alpha_k(t_1 - t_2), \quad (6)$$

где α_k — коэффициент теплоотдачи на соответствующих границах, Вт/(м²·К); $(t_1 - t_2)$ — разность температур стенки и среды, К.

Учет влияния излучения на температурное поле проводится на основе температурной зависимости интегральной плотности, устанавливаемой законом Стефана—Больцмана:

$$E = \varepsilon c_0 T^4, \quad (7)$$

где $c_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4) = 20,41 \cdot 10^{-8} \text{ кДж/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К}^4)$ — постоянная Стефана—Больцмана, ε — степень черноты излучающей поверхности тела.

Для определения температурных полей необходимо использовать граничные условия, которые будут приведены ниже.

Электрическое поле

Электрическое поле внутри любого проводника, в том числе и электролита, находящегося в электролитической ячейке, характеризуется системой следующих дифференциальных уравнений:

$$\text{div} \mathbf{j} = 0, \quad (8)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (9)$$

$$\text{rot} \mathbf{E} = 0, \quad (10)$$

где \mathbf{j} — плотность тока, А/м^2 ; σ — удельная электропроводность, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$; \mathbf{E} — напряженность электрического поля, В/м .

Равенство (8) является законом сохранения заряда и представляет собой обобщенный вид первого закона Кирхгофа в дифференциальной форме, уравнение (9) отражает связь между напряженностью электрического поля и плотностью тока, а равенство (10) показывает, что поле постоянных токов имеет безвихревой характер и выражает второй закон Кирхгофа в дифференциальной форме. При этом уравнение (8) оказывается эквивалентным равенству

$$\mathbf{E} = -\text{grad}\varphi, \quad (11)$$

где φ — потенциал электрического поля, В .

На основе выражений (9) и (11) можно записать дифференциальное уравнение закона Ома в виде

$$\mathbf{j} = -\sigma \text{grad}\varphi. \quad (12)$$

Решение задач о распределении потенциала электрического поля в общем случае сводится к интегрированию совокупности дифференциальных уравнений (8), (9) и (10) при определенных граничных условиях. Из формул (8), (9) и (11) следует, что

$$\text{div}\mathbf{j} = \text{div}(\sigma \text{grad}\varphi) = 0. \quad (13)$$

Входящая в уравнение (13) удельная электрическая проводимость электролита (σ) может зависеть от координат рассматриваемой точки $\sigma(x, y, z)$. В промышленных электролизерах, системах антикоррозионной защиты аппаратов, а также во многих других случаях применения электролитических ячеек изменением удельной проводимости электролита в процессе протекания тока, как правило, можно пренебречь, т.е. $\sigma = \text{const}$. В этом случае уравнение (13) переходит в дифференциальное уравнение Лапласа:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \quad (14)$$

Определение электрического поля в электролитах в большинстве случаев сводится к решению этого уравнения при соответствующих граничных условиях, получив которое в виде выражения для потенциала $\varphi(x, y, z)$, можно легко рассчитать и другие параметры электрического поля в электролизере. Так, например, для определения составляющих по координатным осям вектора плотности тока можно использовать соотношение (12):

$$j_x = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad j_y = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad j_z = -\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (15)$$

В настоящей работе были приняты следующие граничные условия, соответствующие средним значениям для промышленных электролизеров [15, 16]:

- плотность тока на аноде $j = 0,85 \text{ А/см}^2$;

- коэффициенты конвективного теплообмена для различных сред:

- $\alpha_k = 12 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{°C)}$ для алюминиевой ошиновки (температура окружающей среды равна 35 °C);

- $\alpha_k = 1000 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{°C)}$ для среды электролита (температура окружающей среды соответствует температуре ликвидуса криолита с перегревом на $5, 10, 15$ или 20 °C);

- $\alpha_k = 20 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{°C)}$ для стального кожуха (температура окружающей среды полагается равной 35 °C).

- нулевой потенциал задавался на нижней поверхности катода.

Тепловое распределение излучения определялось на основе использования справочных данных по излучательной способности (ϵ) каждого материала. Сведения о свойствах конструкционных материалов электролизера, необходимые для расчетов, приведены в работах [17—23].

Расчеты выполнены для трех составов электролитов:

- 1) криолит с криолитовым отношением $\text{КО} = 2,7$;

- 2) криолит с $\text{КО} = 2,7 + 5 \text{ мас.}\% \text{CaF}_2$;

- 3) криолит с $\text{КО} = 2,7 + 5 \text{ мас.}\% \text{CaF}_2 + 5 \text{ мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Свойства электролитов (температура ликвидуса, плотность, электропроводность, теплопроводность, динамическая вязкость) рассчитывались на основе литературных данных [12].

Геометрическая модель алюминиевого электролизера

Для расчета профиля гарнисажа выбрана упрощенная модель алюминиевого электролизера с предварительно обожженным анодом (рис. 1). Стальной кожух электролизера имеет внешние размеры $189 \times 120 \times 268 \text{ см}$. В конструкции используются алюминиевые катодные и анодные токоподводы. Токоподвод соединяется с анодом при помощи стального трехфазного «паука». Электролит с расплавленным алюминием находится в угольной подине, конструкция которой в модели упрощена. Расстояние между катодом и анодом составляет

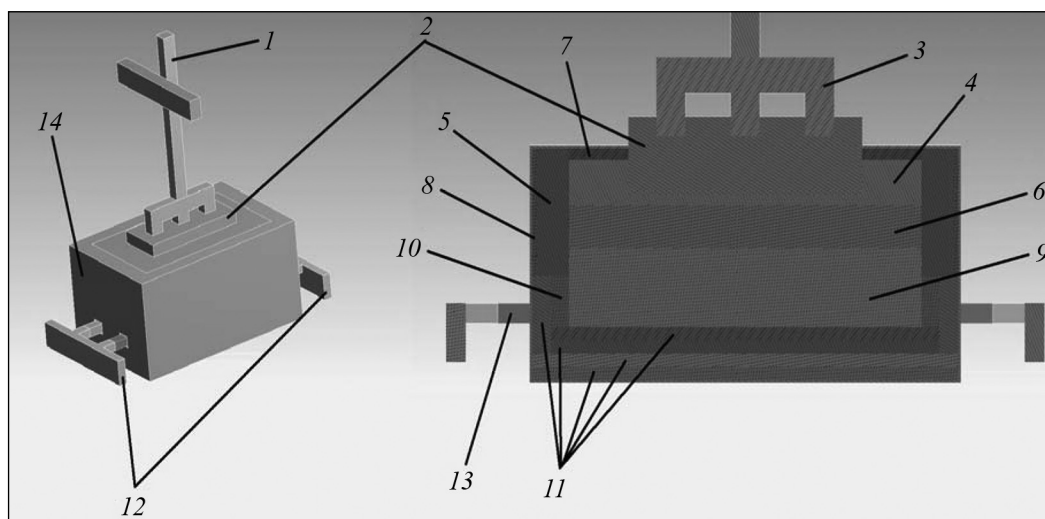


Рис. 1. Геометрическая модель алюминиевого электролизера

1 – токоподвод (алюминий); *2* – анод; *3* – «паук» (сталь); *4* – электролит; *5* – бортовой блок (SiC); *6* – жидкий алюминий; *7* – глинозем; *8* – сухая барьерная смесь; *9* – подовый блок (графит); *10* – подовая масса; *11* – теплоизоляция (термоизоляционный вермикулит, огнеупорный шамот); *12* – катодные токоподводы; *13* – стальные бляхсы; *14* – стальной кожух

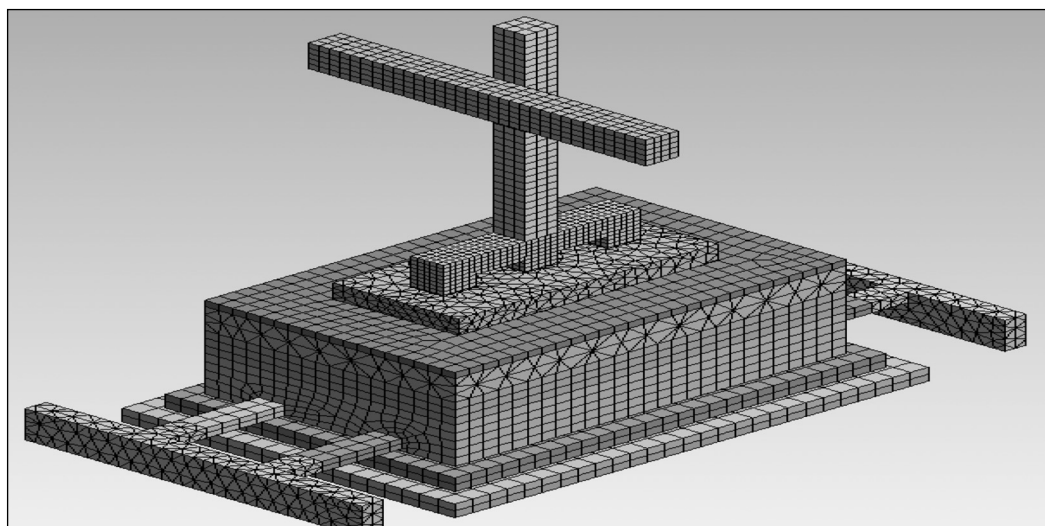


Рис. 2. Геометрическая модель алюминиевого электролизера, разбитая на конечные элементы

5 см, а между боковой стенкой, граничащей с электролитом, и анодом — 40 см. Границы электролита ограждены бортовыми блоками из SiC. Пространство между внешним стальным кожухом и подиной заполнено теплоизоляцией и сухой барьерной смесью.

Построенная геометрическая модель электролизера разбивается на конечные элементы (рис. 2), максимальный размер которых составляет 2 см, минимальный — 0,05 см. Эти размеры зависят от того, как сильно изменяются параметры, поэтому в объеме электролита размер конечного элемента наименьший.

Результаты расчета

Результаты расчета профиля гарнисажа при различных значениях перегрева и составах электролита представлены на рис. 3 и 4 (по оси *X* отложено расстояние от бортового блока до анода, а по оси *Y* — высота электролита).

Как видно из рис. 3, наибольшее влияние на формирование гарнисажа оказывает перегрев. Максимальная толщина гарнисажа наблюдается при перегреве на 5 град, а при перегреве на 20 град возможно полное исчезновение гарнисажа. Влияние состава электролита при неизменном перегреве на

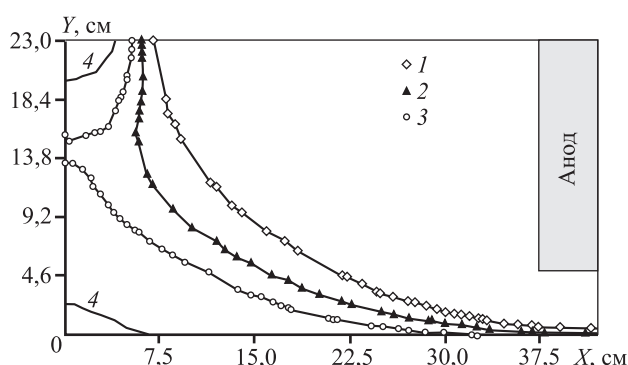


Рис. 3. Профиль гарнисажа при различных значениях перегрева обр. 3 (криолит + 5мас.%CaF₂ + 5мас.% Al₂O₃)
1 – перегрев 5 град, 2 – 10 град, 3 – 15 град, 4 – 20 град

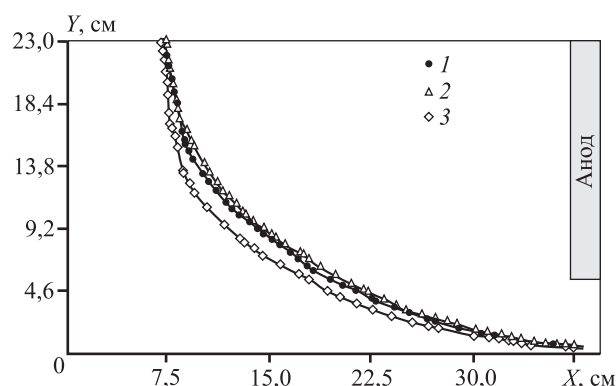


Рис. 4. Изменение профиля гарнисажа в зависимости от состава электролита при значении перегрева 5 град
1 – криолит (КО = 2,7), 2 – криолит + 5мас.%CaF₂,
3 – криолит + 5мас.%CaF₂ + 5мас.%Al₂O₃

5 град достаточно ограниченно (рис. 4). Именно такое его значение стремятся поддерживать при производстве алюминия.

Результаты расчета указывают на то, что в криолите с содержанием глинозема следует ожидать появления наименьшей толщины гарнисажа при прочих идентичных условиях. Это объясняется тем, что наличие глинозема в расплаве существенно уменьшает коэффициент теплопроводности электролита, что приводит к небольшому сокращению объема гарнисажа. Остальные параметры влияют на гарнисаж косвенно — через перегрев расплава, который может происходить по разным причинам и в первую очередь за счет увеличения мощности электролизера.

Модельные расчеты различных исследователей показывают прямую корреляцию между перегревом и толщиной гарнисажа, однако согласие в численных оценках не достигнуто. Согласно ав-

торам [7] изменение перегрева от 9 до 15 град незначительно влияет на толщину гарнисажа, в то время как результаты, представленные в работе [8], предсказывают исчезновение гарнисажа при 15 град перегрева. При этом минимальная толщина гарнисажа при перегреве в 5 град составляет 7 см и более, а разность температур между гарнисажем, соприкасающимся с электролитом, и стенкой бортового блока — 20÷25 град.

Наши расчеты также показывают исчезновение гарнисажа, которое происходит при перегреве 20 град. Скорее всего, подобные расхождения связаны с использованием различных параметров расчета, в первую очередь — коэффициентов теплопереноса, которые значительно отличаются у разных авторов [13, 14].

Заключение

Методом конечных элементов проведены модельные расчеты профиля гарнисажа для различных составов электролита, а также при различных перегревах расплава. Выявлено, что перегрев оказывает решающее влияние на форму и размеры гарнисажного покрытия. Его толщина при перегреве расплава на 5 град составляет 7 см и более, а при перегреве на 20 град, оно практически исчезает.

Свойства электролита при фиксированном перегреве сказываются незначительно на профиле гарнисажа. Однако присутствие глинозема в электролите несколько уменьшает его толщину, так как Al₂O₃ снижает коэффициент теплопроводности расплава. Изменение состава электролита оказывает косвенное влияние на профиль образованного гарнисажа, поскольку это приводит к изменению температуры ликвидуса и, следовательно, величины перегрева.

Предложенная математическая модель может быть использована для расчета технологически более сложных промышленных конструкций электролизера, имеющих другие размеры и форму ванны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (соглашение № 14.607.21.0146), уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0146.

Литература/References

1. *Capitance W, Schmidt-Hatting W.* Magnetic fields in high amperage aluminum reduction cells. *JOM.* 1965. Vol. 17. No. 3. P. 271—275.

2. Zhou J., Dupuis M. In-depth analysis of lining designs for several 420 kA electrolytic cells. *Light metals*. 2015. P. 685—690.
3. Welch B.J., Hyland M.M., James B.J. Future materials requirements for the high-energy-intensity production of aluminum. *JOM*. 2001. Vol. 53. No. 2. P. 13—18.
4. Kvande H. Bath chemistry and aluminum cell performance: facts, fictions, and doubts. *JOM*. 1994. Vol. 46. No. 11. P. 22—28.
5. Haupt W. The influence of bath additives on Hall-Heroult bath properties. *JOM*. 1991. Vol. 43. No. 11. P. 28—34.
6. Dupuis M. Computation of aluminum reduction cell energy balance using ANSYS® Finite element models. *TMS Light Metals*. 1998. P. 409—417.
7. Beier S., Chen J., Fortin H., Fafard M. FEM analysis of the anode connection in aluminum reduction cell. *Light Metals*. 2011. P. 979—984.
8. Wei L., Jie L., Yan-qing, L., Ye-xiang. L. 2D Finite element analysis of thermal balance for drained aluminum reduction cells. *J. Central South University of Technology*. 2007. Vol. 14. No. 6. P. 783—787.
9. Dupuis M. Using ANSYS to model aluminum reduction cell since 1984 and beyond: Proc. ANSYS Regional Conference, Toronto, 2002.
10. Taylor M., Etzion, R., Lavoie P., Tan J.N. Energy balance regulation and flexible production: A new frontier for aluminum smelting. *Metall. Mater. Trans. E*. 2014. Vol. 1. No. 4. P. 292—302.
11. Lavoie P., Namboothiri S., Dorreen M., Chen J., Zeigler D., Taylor M. Increasing the power modulation window of aluminium smelter pots with shell heat exchanger technology. *Light Metals*. 2011. P. 369—374.
12. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., Sterten A. Aluminium electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3-rd ed. Dusseldorf: Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH, 2001.
13. Solheim A. Some aspects of heat transfer between bath and sideledge in aluminium reduction cells. *Light Metals*. 2011. P. 381—386.
14. Taylor P., Welch B. Melt/freeze heat transfer measurements in cryolite-based electrolytes. *Metall. Trans. B*. 1987. Vol. 18. No. 2. P. 391—398.
15. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Металлургия алюминия: Учеб. пос. Новосибирск: Наука, 1999; Borisoglebsky Yu.B., Galevsky G.V., Kulagin N.M., Mincis M.Ya., Sirazutdinov G.A. Metallurgiya aluminiya [Aluminum metallurgy: Textbook]. Novosibirsk: Nauka, 1999.
16. Arkhipov. G.V., Pingin V.V., Tretyakov Y.A., Polyakov P.V. Simulation of cell thermoelectric field with consideration of electrochemical processes. *Light Metals*. 2007. P. 327—331.
17. Балкевич. В.Л. Техническая керамика. Учеб. для вузов. М.: Стройиздат, 1984; Balkevich V.L. Tehnicheskaya keramika [Technical ceramics: Textbook for Technical Higher Schools]. Moscow: Stroizdat, 1984.
18. ASM Metals handbook. Vol. 1: Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys. 10-th ed. ASM, 1990.
19. Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y. Electrical resistivity of selected elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. Vol. 13. No. 4. P. 1069—1096.
20. Shinno H., Kitajima M., Okada M. Thermal stress analysis of high heat flux materials. *J. Nucl. Mater*. 1988. Vol. 155-157. P. 290—294.
21. Giordanengo B., Benazzi N., Vinckel J., Gasser J.G., Roubi L. Thermal conductivity of liquid metals and metallic alloys. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. Vol. 250-252. P. 377—383.
22. Gale W.F., Totemeier T.C. Smithells metals reference book, Amsterdam: Elsevier, 1988.
23. Iida T., Guthrie R.I.L. The physical properties of liquid metals. Oxford: Clarendon, 1988.

НЕКОТОРЫЕ ТЕНДЕНЦИИ МИРОВОГО РЫНКА РЗМ И ПЕРСПЕКТИВЫ РОССИИ

© 2018 г. А.А. Гасанов, А.В. Наумов, О.В. Юрасова, И.М. Петров, Т.Е. Литвинова

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

ООО «Исследовательская группа “Инфомайн”», г. Москва

Санкт-Петербургский горный университет

Статья поступила в редакцию 18.09.17 г., доработана 13.11.17 г., подписана в печать 27.12.17 г.

Представлен анализ некоторых направлений развития мирового рынка редкоземельных металлов (РЗМ) с учетом происходящих изменений в торгово-промышленной политике Китая и тенденций потребления РЗМ. Рассматриваются основные характеристики современных рынков РЗМ, дана оценка объемов мирового производства, мировой торговли и цен. Описана динамика рынков в 2000–2017 гг. и сделан прогноз основных показателей и цен до 2020 г. Дан обзор современных мировых запасов РЗМ, производства и торговли по основным странам. Приведены цены и основные покупатели РЗМ, а также прогноз потребления. Сделана оценка перспектив отечественного рынка РЗМ с учетом выполнения в России подпрограммы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы РФ «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Целью подпрограммы являлось создание в РФ конкурентоспособной редкоземельной промышленности полного технологического цикла для удовлетворения потребностей отечественного оборонно-промышленного комплекса, гражданских отраслей промышленности и выхода на зарубежные рынки. Отмечается необходимость актуализировать эту подпрограмму с учетом изменения рыночной конъюнктуры и развития производства редкоземельных металлов на территории РФ в промышленности, в том числе путем нормативно-тарифного и технического регулирования. Основными источниками редкоземельного сырья в России для промышленной переработки на ближайший период останутся лопарит и апатит, при этом производство РЗМ из апатита будет увеличиваться. Подчеркнуто, что перспективы развития РЗМ в РФ заключаются не столько в росте производства первичной продукции, сколько в создании новых производств, потребляющих редкоземельную продукцию.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, рынок, объемы, спрос, потребление, состояние российского рынка.

Гасанов А.А. — канд. хим. наук, ст. науч. сотр., руководитель отделения особочистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет» (119017, г. Москва, Большой Толмачевский пер., д. 5, стр. 1).
E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

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

Юрасова О.В. — канд. техн. наук, зав. лабораторией отделения особочистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет». E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

Петров И.М. — докт. техн. наук, ген. директор ООО «Исследовательская группа “Инфомайн”» (109028, Москва, Певческий пер., 4). E-mail: ipetrov@infomine.ru.

Литвинова Т.Е. — докт. техн. наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского горного университета (199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, 2). E-mail: viritsa@mail.ru.

Для цитирования: Гасанов А.А., Наумов А.В., Юрасова О.В., Петров И.М., Литвинова Т.Е. Некоторые тенденции мирового рынка РЗМ и перспективы России // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. № 4. С. 31–44.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-31-44.

Gasanov A.A., Naumov A.V., Yurasova O.V., Petrov I.M., Litvinova T.E.

Some trends of the world REE market and prospects for Russia

The paper presents a review of some trends observed on the world market of rare-earth elements (REE). This review takes into account actual changes in the commercial and industrial policy of China and the current trends of REE consumption. Main characteristics of the modern REE markets are considered. The paper provides an assessment of world production volumes, world trade and prices. The article describes the REE market behavior in 2000–2020 and provides a forecast of main indicators and prices up to 2020. It contains a description of current world REE resources, production and trade over the main countries. In addition, the prices and the main buyers of REE are specified indicating the forecast of consumption. The prospects of the Russian REE market are estimated taking into account the «Development of the Rare and Rare-Earth Elements Industry» subprogram implemented as part of the State Program

of the Russian Federation «Industry Development and Competitiveness Improvement». The purpose of the subprogram is to create a competitive rare-earth industry of an integrated production cycle in the Russian Federation in order to satisfy the needs of the domestic defense industry complex, civil industries and enter the foreign markets. It is noted that this subprogram should be upgraded with regard to changes in the market conditions and development of rare-earth elements production in the Russian Federation including by means of statutory, non-tariff and technical regulation. Loparite and apatite will remain the main sources of rare-earth elements as raw materials for industrial processing in Russia in the near future, while REE production from apatite will increase. It is emphasized that the prospects of REE development in Russia consist not so much in increasing the primary production as in establishing new plants consuming rare-earth products.

Keywords: rare-earth elements, market, volumes, demand, consumption, condition of the Russian market.

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

Naumov A.V. – Senior researcher, Analyst-researcher, JSC «Giredmet». E-mail: naumov_arkadii@mail.ru.

Yurasova O.V. – Cand. Sci. (Tech.), Head of the Laboratory of branch of high-purity substances, rare metals, JSC «Giredmet». E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

Petrov I.M. – Dr. Sci. (Tech.), General director, «Research group Infomine Ltd.» (109028, Pevtchesky per., 4). E-mail: ipetrov@infomine.ru.

Litvinova T.E. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Physical chemistry department, Mining University, St. Petersburg (199106, Russia, St. Petersburg, 21 line, 2). E-mail: viritsa@mail.ru.

Citation: Gasanov A.A., Naumov A.V., Yurasova O.V., Petrov I.M., Litvinova T.E. Nekotorye tendentsii mirovogo rynka RZM i perspektivy Rossii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 31–44.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-31-44.

Введение

Рынок редкоземельных металлов (РЗМ) традиционно пользуется повышенным вниманием как участников рынка, так и аналитиков, начиная от отраслевых и вплоть до политических обозревателей. Это связано с тем, что РЗМ-продукция применяется в самых различных областях — металлургии, стекольной промышленности, микроэлектронике и многих других, что позволяет использовать динамику РЗМ-рынка как макроэкономический индикатор, описывающий состояние самых различных отраслей промышленности. Кроме того, в РЗМ-отрасли раньше многих других стал заметен эффект доминирования Китая, который активно вел на разных этапах самую различную торгово-промышленную политику, что сразу придавало (по крайней мере в глазах аналитиков) всем отраслевым флуктуациям общеполитическое измерение.

Цель настоящей работы — анализ некоторых тенденций мирового РЗМ-рынка с учетом современных изменений в торгово-промышленной политике Китая и мировых тенденций потребления РЗМ в 2000—2017 гг., особенно после ажиотажного всплеска в 2011 г. Существующая в России с 2014 г. программа «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», по мнению авторов, нуждается в смещении акцентов — с развития соб-

ственно производства РЗМ на территории РФ на проведение мероприятий, направленных на расширение сфер применения отечественных РЗМ в промышленности.

Роль Китая в промышленности РЗМ на современном этапе

По данным USGS (Геологической службы США), в 2017 г. в мире было произведено 130 тыс. т РЗМ в пересчете на оксиды, по другим сведениям — 175 тыс. т, при этом доля Китая составила 83–89 % (в прошлые годы этот показатель доходил до 98 %) [1, 2]. Существуют также значительные нелегальные поставки РЗМ из Китая, достигающие, по оценкам, дополнительных 20–30 тыс. т в год [3].

Основные ресурсы в КНР сосредоточены на Fe—Nb—РЗМ-месторождениях во Внутренней Монголии (Вауан Обо), бастнезитовых месторождениях на севере страны и на месторождениях ионно-абсорбционных руд на ее юге. По оценкам экспертов, в стране сосредоточено около 80 % всех изученных мировых запасов РЗМ наименее распространенной иттриевой группы.

Добыча РЗМ в КНР началась в 1981 г. — было произведено 3 тыс. т оксидов РЗМ при мировом

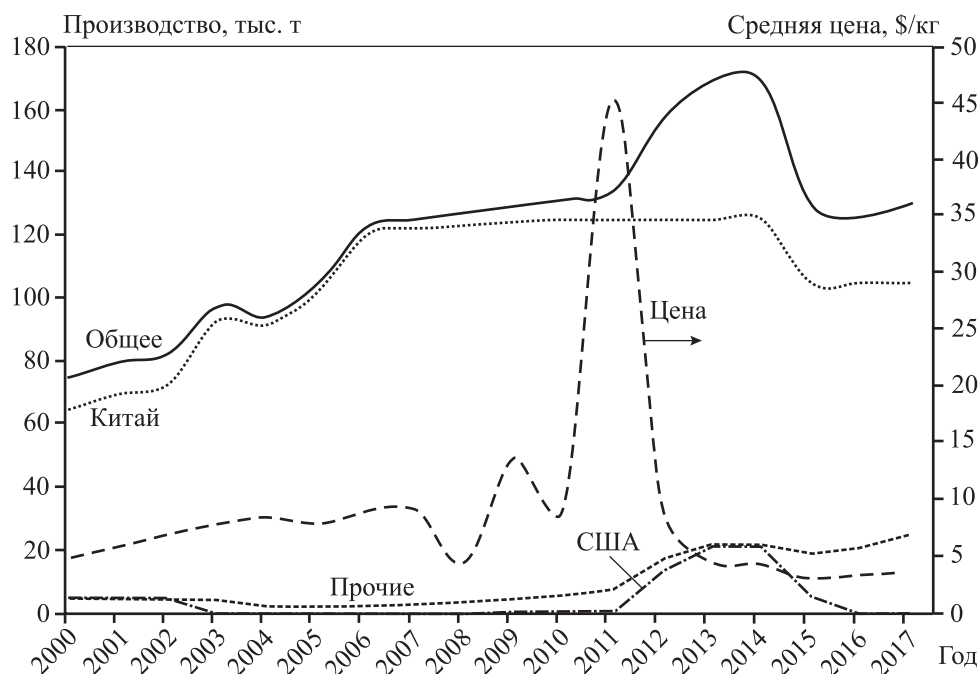


Рис. 1. Официальная добыча РЗМ в мире в период 2000–2017 гг. и динамика средних цен [1]

их производстве 40 тыс. т. В 80–90-х годах XX в. Правительство Китая поддерживало развитие национальной редкоземельной промышленности, которая бурно и часто неконтролируемо росла, поэтому в дальнейшем оно стало жестко координировать деятельность РЗМ-компаний, а также вводить ограничения экспорта для удовлетворения внутреннего спроса.

Редкоземельная отрасль Китая сегодня включает 122 официально зарегистрированные компании, осуществляющие как добычу, так и переработку сырья. Производственные квоты на добычу РЗМ в КНР в 2011–2017 гг. составили 93–95 тыс. т в пересчете на оксиды [4–6]. Правительство страны предпринимает меры для удержания лидерства на мировом рынке РЗМ. Госсовет КНР в 2011 г. принял программу развития редкоземельной отрасли страны. В ней отмечается, что «не устранены факты незаконной добычи, слишком быстро развиваются мощности по выплавке и разделению, что наносит вред окружающей среде, сырье используется нерационально, процедура экспорта достаточно запутана». В связи с этим было поставлено:

- пропагандировать РЗМ-отрасль в качестве стратегически базовой;
- направить политику отрасли на укрупнение предприятий и создание корпораций;

- повышать квалификационный порог для предприятий-экспортеров;
- усилить технологический контроль за экспортом;
- наказывать за перепродажу квот на добычу РЗМ;
- перекрыть каналы нелегального экспорта;
- ужесточить доступ к РЗМ-ресурсам;
- модернизировать систему управления планированием производства;
- бороться против незаконного и сверхпланового производства, а также нанесения экологического ущерба;
- осуществить технологическую модернизацию отрасли;
- увеличить запасы РЗМ и расширить области применения.

Поставки РЗМ на экспорт регулировались квотами Правительства КНР. Экспортная квота в 2013–2014 гг. составляла около 31 тыс. т. В 2014 г. Всемирная торговая организация (ВТО) признала экспортные ограничения со стороны КНР на редкоземельные металлы, вольфрам и молибден, противоречащими нормам ВТО. Арбитражный суд ВТО вынес вердикт о том, что экспортные ограничения противоречат условиям Соглашения о вступлении Китая в ВТО и подлежат отмене. Под давлением ВТО в 2015 г. руководству Ки-

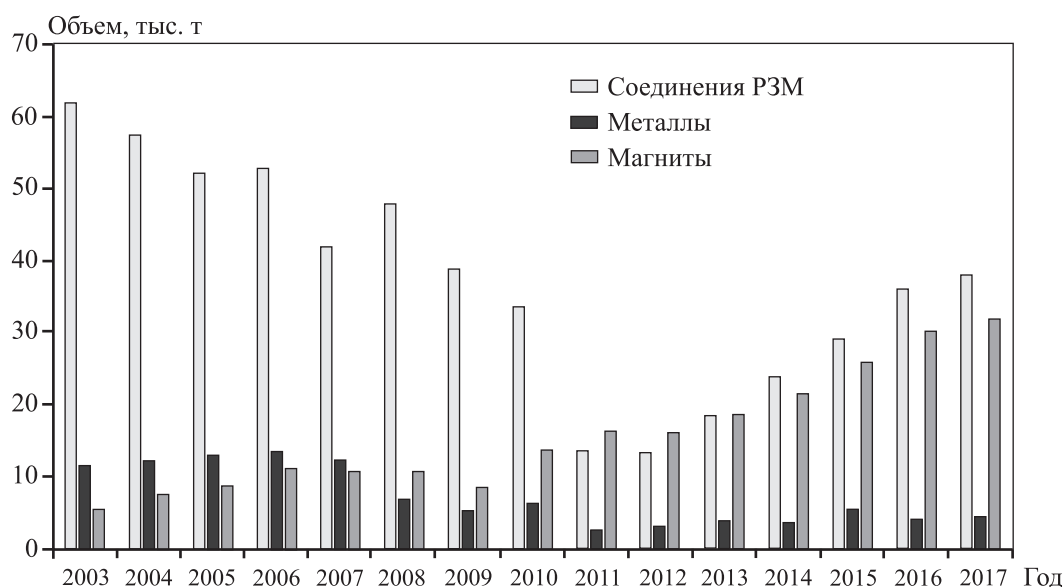


Рис. 2. Динамика поставок РЗМ из Китая в период 2003–2017 гг. [8]

тая пришлось идти на отмену экспортных квот на РЗМ [7].

После периода падения (2003–2010 гг.) и стабилизации экспорта (2010–2012 гг.) вновь произошел рост поставок китайских РЗМ на мировой рынок (рис. 2). Уровень экспорта соединений и металлов превысил 40 тыс. т, одновременно вырос экспорт редкоземельных магнитов — их в 2017 г. было поставлено из Китая около 30 тыс. т.

В объеме китайских поставок РЗМ преобладают магниты и оксиды, среди индивидуальных соединений наибольшая доля поставок приходится на карбонаты и оксиды церия и лантана, а в структуре экспорта металлов основную долю занимают лантан и неодим.

Китай сталкивается с различными вызовами, включая нелегальную добычу, правонарушения в процессе производства редкоземельных металлов, неэффективное использование РЗМ и нанесение ущерба окружающей среде от их производства. В Программе развития редкоземельной промышленности на период 2016–2020 гг., опубликованной в 2016 г., указано, что к 2020 г. годовой объем производства РЗМ будет ограничен в пределах 140 тыс. т. В стране прекратится выдача лицензий на добычу РЗМ новым компаниям, это право останется лишь у 6 действующих крупных предприятий. Также в Программе предусматривается усиление борьбы с правонарушениями в процессе производства и ужесточение контроля за доступом на рынок редкоземельных металлов.

Госсовет Китая принял решение об укрупнении и объединении мелких и средних производителей РЗМ в крупные корпорации. Группа была создана в 2015 г., в нее вошли 6 крупнейших компаний: Китайская алюминиевая корпорация («China Aluminium Corporation»), «Xiamen Tungsten», Баотуская металлургическая компания («Inner Mongolia Baotou Steel Union»), Китайская корпорация металлов и минералов («China Minmetals Corporation»), Ганьчжоуская редкоземельная компания («Ganzhou Rare Earth Group») и Гуандунская корпорация редкоземельной индустрии («Guangdong Rare Earth Industrial Group»).

В 2011–2015 гг. в КНР было закрыто 14 шахт, на которых незаконно добывалась редкоземельная продукция, и 28 перерабатывающих компаний. Было изъято более 36 тыс. т нелегальной РЗМ-продукции и взысканы штрафы на сумму 230 млн юаней.

Министерство промышленности и информатизации КНР поставило цель — к 2020 г. поднять редкоземельную промышленность Китая на новый уровень развития, характеризующийся высокоэффективным использованием ресурсов и производством продукции с высокой добавленной стоимостью. Предполагается, что в 2016–2020 гг. среднегодовой рост производства главных видов функциональных материалов из редкоземельных металлов должен сохраниться на уровне выше 15 %.

В течение текущего 5-летнего периода (2016–2020 гг.) будет увеличено количество инспекций,

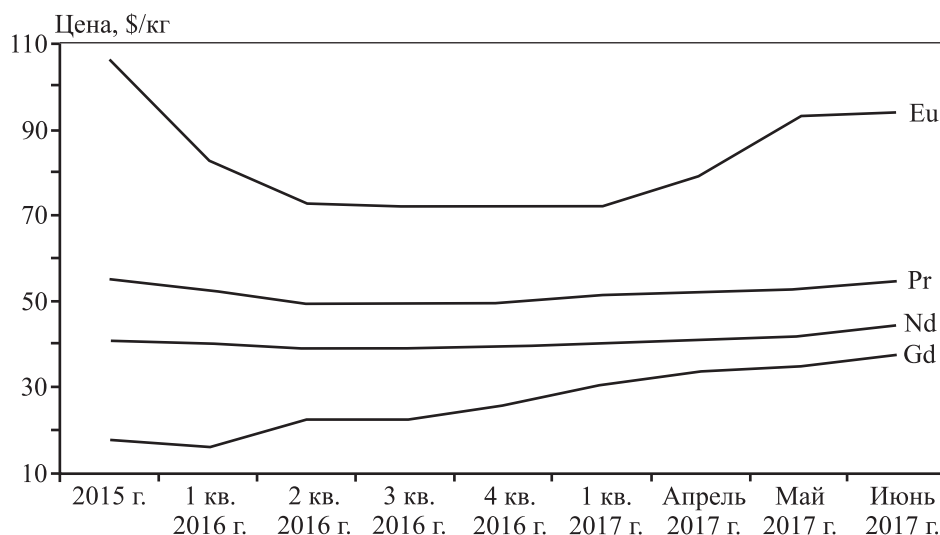


Рис. 3. Динамика цен на отдельные оксиды РЗМ в 2015–2017 гг. [20]

а в ключевых зонах добычи РЗМ внедрена система мониторинга. Также китайские министерства и ведомства применяют тактику «нулевой толерантности» к незаконной добыче редкоземельных металлов. Системы мониторинга будут работать в ключевых добывающих районах: Баян-Обо (Внутренняя Монголия), Ганьчжоу в провинции Цзянси и Маньянин в провинции Сычуань.

Предпринимаемые в Китае меры по борьбе с нелегальной добычей РЗМ начали приносить определенный эффект. Во всяком случае с начала 2017 г. наметился рост цен на отдельные редкоземельные оксиды после долгого периода их падения (рис. 3). К середине 2017 г. избыточные запасы концентратов в стране сократились до уровня 2011 г., а цены на оксиды РЗМ на китайском внутреннем рынке выросли на 50 % и достигли 3-летнего максимума [10, 11].

Производство РЗМ вне Китая

Кроме Китая наиболее крупными производителями РЗМ являются Австралия, Индия и некоторые другие. Австралийская компания «Lynas Corp's» занимается добычей и переработкой металлов легкой цериевой подгруппы. В 2017 г. производство РЗМ в Австралии, по данным USGS, составило 20 тыс. т. Индия является производителем в основном иттрия, который извлекают из монацита, содержащегося в тяжелых прибрежных песках в штатах Kerala, Taminland и Orissa. В 2017 г.

производство РЗМ в Индии, по данным USGS, составило 1500 т [1].

После ажиотажа 2011 г., вызванного сокращением Китаем экспортных квот с 60 тыс. т до 30 тыс. т и приостановкой продаж в Японию, в мире обострился интерес к добыче РЗМ вне Китая. Более 160 компаний в разных странах начали разработки в этой сфере. Однако ажиотаж достаточно быстро закончился после того, как выяснилось, что объективно дефицита нет, а большинство проектов оказались экономически несостоятельными при тех ценах, которые по-прежнему контролировал Китай. Так, например, в США компания «Molycorp», возобновив работу на Mountin Pass в 2012 г., прекратила ее в 2016 г., и США вернулись к экспорту РЗМ из Китая в объеме более 100 тыс. т в год [1, 10].

Ситуация стала меняться в 2017 г., когда цены на наиболее важные редкоземельные элементы с начала года возросли более чем на 50 %. Таким образом, некоторые проекты в данной подотрасли, которые ранее считались непривлекательными, могут снова оказаться рентабельными. В первую очередь это относится к проектам, ориентированным на добычу и обработку тяжелых РЗМ. Так, горнодобывающая компания «Northern Minerals» (Австралия) в 2017 г. подписала меморандум с «Sinosteel Equipment & Engineering Co» (Китай) по добыче и переработке тяжелых РЗМ на месторождении Browns Range. Это будет первым крупным предприятием по добыче и обработке тяжелых РЗМ за пределами Китая. Потенциально успешными оцениваются проекты: в Африке — Ngualla

(компания «Peak Resources»), Songwe Hill («Mkango Resources») и Gakara («Rainbow Rare Earths»); в Канаде — Ashram («Commerce Resources»), Kipawa («Matamec Resources») и Foxtrot («Search Minerals»); в Гренландии — Kvanefjeld («Greenland Minerals & Energy») и ряд других [6, 11, 14].

Современные тренды в некоторых областях применения РЗМ

Основными импортерами редкоземельных концентратов являются страны, активно развивающие наукоемкие отрасли промышленности: энергетику, электронику, оптику и др. К ним относятся в первую очередь Япония, затем Германия, США и Южная Корея.

Применение редкоземельных металлов в ряде областей (металлургия, производство катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, выпуск перезаряжаемых аккумуляторных батарей) связано с использованием неразделенных РЗМ. Их доля в настоящее время не превышает 30 %.

Во многих отраслях применяются индивидуальные соединения РЗМ, в частности для производства

- каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей (церий);
- магнитов и сплавов (самарий, неодим, диспрозий);
- люминофоров (иттрий, европий и тербий);
- оптического стекла (лантан, церий);
- керамики (иттрий);
- высокотехнологичных абразивных материалов (церий).

Из индивидуальных РЗМ наиболее широко применяются «легкие» (церий и неодим) и часть «тяжелых» (самарий, европий, гадолиний, диспрозий, тербий). Ежегодное повышение потребления индивидуальных РЗМ значительно опережает рост использования неразделенных РЗМ [22].

Мировое потребление РЗМ оценивается на уровне 130—155 тыс. т/год (в пересчете на оксиды). Основной его объем в натуральном выражении приходится на выпуск катализаторов, магнитов, производство сплавов (для металлургии и батарей), полирующих материалов и добавок в стекло и оптику [8, 15]. По оценке экспертов, к 2025 г. мировой объем потребления РЗМ может вырасти до 200—250 тыс. т/год, при этом прогнозируется увеличение доли использования этих металлов в магнитах (рис. 4).

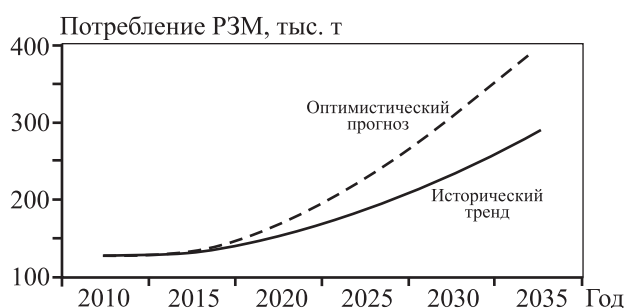


Рис. 4. Прогноз потребления РЗМ [15]

Если рассматривать потребление РЗМ в системе координат глобальной экономики, то аналитики выделяют 3 основные сферы их использования, которые в ближайшие годы будут определять тренды развития подотрасли — это «чистые» технологии (так называемая зеленая энергетика), товары повседневного использования («товары для жизни») и военно-промышленный комплекс (средства вооружения и обороны) (рис. 5).

Считается, что в перспективе спрос на РЗМ будет поддерживаться развитием рынков, базирующихся на экологически чистых технологиях, таких, как производство электромобилей и ветровых турбин. В перспективе прогнозируется резкий рост продаж гибридных автомобилей и электромобилей (PHEV/EV) — до 7 млн шт. в 2020 г., что потребует увеличения поставок РЗМ. В частности, гибридный автомобиль Toyota Prius содержит 2 кг Nd—Fe—В-магнитов и 10 кг La-сплава в аккумуляторе [9, 12].

Для производства одного ветрогенератора на РЗМ-магнитах мощностью 1,5 МВт нужно до 350 кг неодима и диспрозия. Мировая ветроэнергетика развивается достаточно стремительными темпами: в 2017 г. мощности ветроустановок, по данным WWEA, составили уже 539 ГВт (рис. 6). Особенно активен в этом направлении Китай [13, 14].

Анализируя динамику спроса и предложения на неодим, следует отметить, что с 2013 г. скорость роста потребности в Nd₂O₃ несколько выше роста предложения, в связи с чем его стоимость в 2016 г. увеличилась до 40 \$/кг [2]. По некоторым прогнозам, в ближайшие 10 лет потребность в неодиме возрастет с 25 тыс. до 60 тыс. т/год при гораздо меньшем увеличении объемов производства [4, 8].

Говоря о рыночной ценности прочих индивидуальных лантаноидов, следует отметить, что предложение на церий стабильно превышает спрос, и в ближайшие 10 лет изменения ситуации

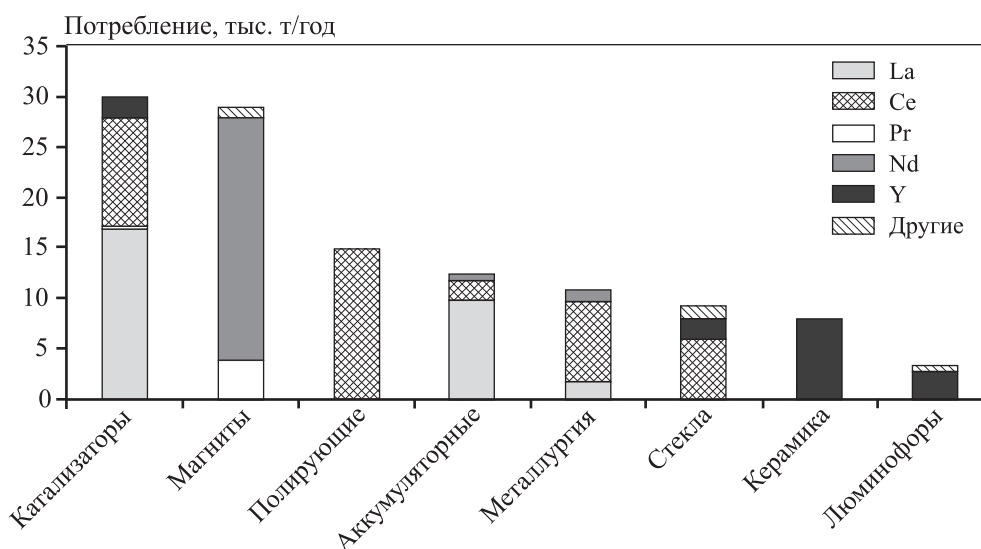


Рис. 5. Потребление РЗМ (в пересчете на оксиды) в различных областях промышленности [8]

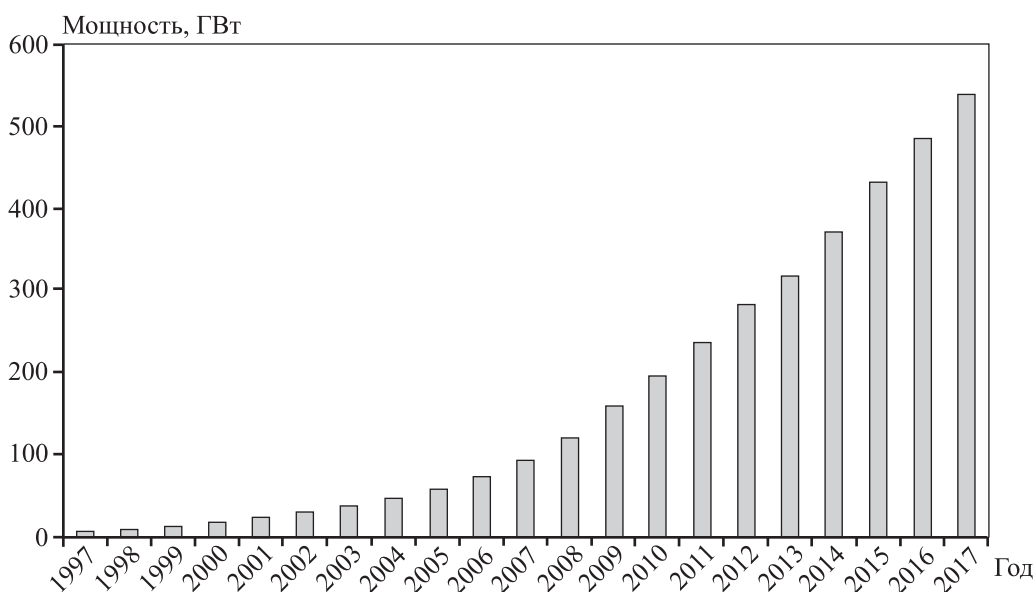


Рис. 6. Динамика мирового рынка ветроэнергетики в период 1997–2017 гг. [13]

не предвидится [4, 20]. Цены на лантан, самарий, европий, эрбий и иттрий в период с I кв. 2016 г. по I кв. 2018 г. существенно не меняются [2]. Наиболее дефицитными на сегодняшний день считаются европий, тербий и диспрозий [5, 13].

Объем потребления РЗМ внутри Китая находится в настоящее время на уровне около 90 тыс. т/год в пересчете на оксиды, к 2020 г. прогнозируется его рост до 125 тыс. т.

Доля Китая в мировом потреблении РЗМ в настоящее время для основных областей использования (магниты, полирующие материалы, люминофоры, добавки в стекло и сплавы) превышает

70 %. Продолжает оставаться существенной роль США и Европы в производстве катализаторов на основе РЗМ, Японии и США — в выпуске керамики с использованием этих металлов [16, 22].

Производство и потребление РЗМ в СССР

В нашей стране создание редкоземельной промышленности началось в 1931 г., когда потребовались значительные количества РЗМ и мишметалла для прожекторной техники и изготовления пиррофорных сплавов. До войны было разработа-

но несколько технологических вариантов извлечения РЗМ из минералов Кольского полуострова — ловчоррита, апатита и лопарита. Основная роль в этом принадлежала Государственному научно-исследовательскому и проектному институту редкометаллической промышленности («Гиредмет», г. Москва), где была организована лаборатория редкоземельных элементов во главе с проф. И.Н. Заозерским, обладавшим глубокими знаниями по химии РЗМ и имевшим опыт по препаративному разделению их смесей. К решению задачи были привлечены и другие ученые — П.И. Процеров, В.А. Рябков и Г.А. Тер-Шмаонов. Были получены первые образцы чистых лантана, неодима, празеодима, концентратов самария и иттриевых земель, разработан и внедрен в производство способ получения фторидов РЗМ из монацита. С пуском этого производства потребность нашей страны во фторидах РЗМ и мишметалле, производимых из отечественного сырья, была удовлетворена.

В послевоенные годы в связи с возникшей потребностью в значительных количествах РЗМ иттриевой подгруппы для создания люминофоров, а также в соединениях лантана, необходимых для развития атомной техники, работы в институте «Гиредмет» возобновились: совершенствовались методы вскрытия исходного сырья — монацита и ксенотима, все лабораторные разработки проверялись сразу в укрупненном масштабе на опытной установке и впервые в Советском Союзе были получены первые тонны чистых оксидов РЗМ цериевой подгруппы. В 1951 г. на базе института «Гиредмет» был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт химических техноло-

гий (ВНИИХТ). В результате деятельности научных коллективов обоих институтов (чл.-кор. А.П. Зефирова, проф. С.Д. Моисеев, проф. В.Д. Косынкин, проф. В.Н. Никонов, канд. техн. наук И.И. Ануфриев, Г.Л. Шелихов, канд. хим. наук А.К. Селивановский) были созданы передовые технологии, позволившие государству занять в 1980-е годы 3-е место в мире по выпуску высококачественной редкоземельной продукции.

В 1990 г. в СССР произведено 8,5 тыс. т РЗМ в пересчете на оксиды (рис. 7), из которых 5,5 тыс. т выпущено под эгидой Министерства атомной промышленности СССР и 3 тыс. т — Министерства цветной металлургии СССР.

В СССР эксплуатировалось три основных сырьевых источника:

- Ловозерское месторождение лопаритовых руд в Мурманской обл., которое обеспечивало 75—80 % добычи РЗМ, в основном цериевой группы;
- месторождение «Кутессай-II» с ксенотим-иттросинхизитовыми рудами в Киргизии (около 5 % добычи РЗМ);
- месторождение костного детрита «Меловое» в Западном Казахстане (15—20 % добычи РЗМ) [20, 22].

Лопаритовый концентрат с Ловозерского месторождения перерабатывался на заводе «Силмет» в Силламяэ (Sillamäe) в Эстонии и на Соликамском магниевом заводе, откуда плав хлоридов РЗМ поступал для производства конечной продукции на Иртышский химико-металлургический завод (ИХМЗ, Казахстан) и Пышминский опытный химико-металлургический завод (ОХМЗ «Гиред-

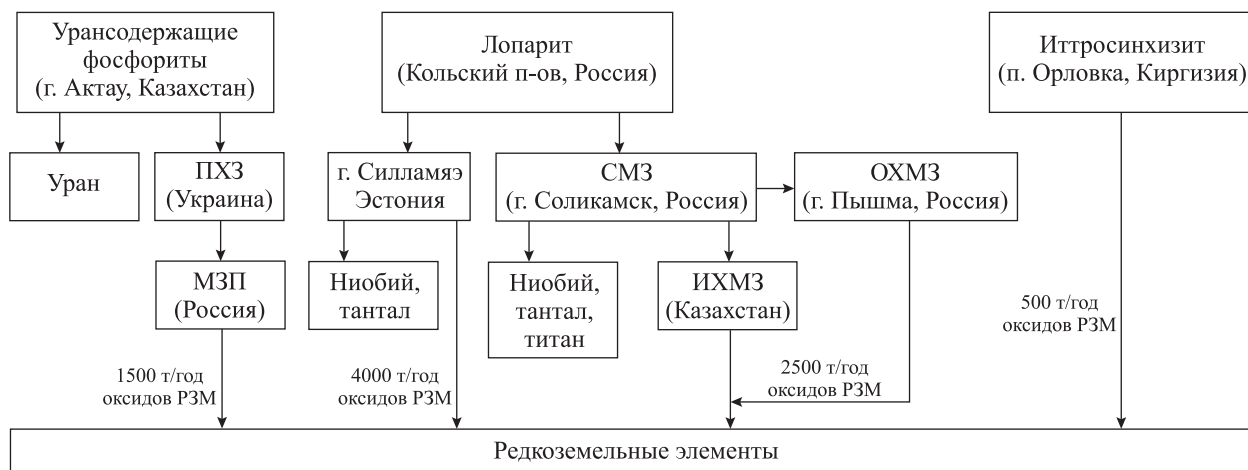


Рис. 7. Структура редкоземельной отрасли в СССР [8]

мет», Россия). Редкоземельный продукт из сырья «Меловое» с Прикаспийского ГМК направлялся в Днепродзержинск на Приднепровский химический завод (ПХЗ, Украина), где цериевые РЗМ извлекались в виде смеси в конечный продукт (для нефтехимической промышленности), а концентрат иттриевых РЗМ поставлялся оттуда на Московский завод полиметаллов (МЗП).

МЗП был основным производителем оксидов РЗМ иттриевой группы и Sm—Co-магнитов, Пышминский ОХМЗ выпускал РЗМ для люминофоров, магнитов и высокотемпературных сверхпроводников (около 30 т в год), Новосибирский завод редких металлов — соли РЗМ; ИХМЗ был главным поставщиком полирующих материалов на основе церия.

С распадом СССР основные производители индивидуальных РЗМ иттриевой группы — Московский завод полиметаллов и Пышминский ОХМЗ — прекратили их выпуск. В начале 1990-х годов была остановлена добыча руд месторождения «Кутессай-II» в Киргизии и костного детрита месторождений Казахстана на Прикаспийском ГМК.

Основным действующим источником редкоземельного сырья в России в настоящее время являются лопаритовые руды Ловозерского месторождения, которые содержат около 1 % оксидов РЗМ. Получаемый из них лопаритовый концентрат содержит 30—31 % оксидов РЗМ. Объем производства концентрата в последние годы вырос до 8 тыс. т, и он в полном объеме поставляется на Соликамский магниевый завод, который в настоящее время выпускает неразделенные карбонаты. Мощность предприятия составляет до 3600 т/год РЗМ в пересчете на оксиды. Завод поставляет карбонаты РЗМ для дальнейшего разделения на «Силмет» (Эстония) и до недавнего времени — в ТОО «Иртышская редкоземельная компания» (бывший ИХМЗ, Казахстан) [23—25].

Современная ситуация с РЗМ в России

По разведанным запасам РЗМ (28 млн т) Россия занимает 2-е место в мире после КНР. На государственном балансе РФ числятся 17 комплексных редкометалльных месторождений. На долю комплексного редкометалльного месторождения Ловозерское (Кольский п-ов) приходится около 26 % запасов РЗМ России, которые характеризуются наличием в основном цериевой группы.

Помимо Ловозерского месторождения большое количество балансовых запасов редкоземельных элементов (около 41 % от всех запасов России) сосредоточено в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы месторождений: Юкспорское, Апатитовый Цирк, Плато Расвумчорр, Олений Ручей и др.

Остальные запасы РЗМ России сосредоточены в редкометалльно-apatитовом Белозиминском месторождении (Иркутская обл.), титановом Ярегском (Республика Коми), редкометалльных месторождениях Улуг-Танзекское (Республика Тыва), Катугинское (Забайкальский кр.) и Томторское (Республика Саха). Весьма перспективным является Чуктуконское Mn—Nb—PЗМ-месторождение, расположенное в Богучанском районе Красноярского края. Среднее содержание Nb₂O₅ в его рудах составляет 0,99 % (в утвержденных запасах редкоземельных руд — 0,60 %), STR₂O₃ — 5,11±±5,34 % (в утвержденных запасах 7,32 %), MnO — 4,45 % [22].

Томторское Sc—Nb—PЗМ-месторождение расположено на севере Республики Саха (Якутия) в экономически не освоенном районе — в 110 км от пос. Эбелях. Оруденение представлено уникальным типом руд в корах выветривания карбонатитов. Основные рудные минералы — пироклор, монацит, ксенотим, крадаллит. По прогнозным ресурсам месторождение является одним из крупнейших в мире. Содержание РЗМ в его рудах достигает феноменальных показателей — до 40 %, составляя в среднем 12,7 %. При этом разведанные запасы РЗМ составляют 154 млн т. Руды Томтора в значительных количествах содержат редкие металлы, в частности скандий (0,05—0,07 %) и ниобий (более 5 %).

Освоение Томторского месторождения редкоземельных металлов входит в число крупнейших инвестпроектов Госкорпорации «Ростех», которая в 2018 г. оценила затраты на его освоение в 560 млн \$. Целевой объем производства определен в 13 тыс т разделенных оксидов РЗМ и 8 тыс. т ниобия. Созданное под проект предприятие «Восток Инжиниринг» (дочерняя компания ООО «Три-Арк Майнинг», Россия) начало разведку на Буранном участке месторождения Томторское в 2015 г. и планирует завершить ее в 2018 г. Всю необходимую там инфраструктуру планируется построить до 2020 г. Для переработки руды Томторского месторождения создано ООО «Краснокаменский гидрометаллургический завод» (также дочерняя компания «ТриАрк Майнинг»). Предполагается,

что новое предприятие сможет ежегодно перерабатывать до 150 тыс. т руды. Выход на производственную мощность запланирован на 2021 г. [26]. На первом этапе предлагается добывать руду зимой, транспортировать ее в Юрюнг-Хая (порт на р. Анабар) и в навигацию по реке доставлять в Дудинку, а затем баржами — до Красноярска-26, где можно производить переработку на горно-химическом комбинате.

Характерной тенденцией российского рынка последних лет является создание небольших промышленных и полупромышленных производств по извлечению РЗМ.

В 2016 г. в ПАО «АКРОН» (г. Великий Новгород) введена в эксплуатацию установка по производству РЗМ. Ее мощность составляет 200 т в год оксидов редкоземельных элементов. В качестве сырья используется апатитовый концентрат, переработанный методом азотно-кислотного вскрытия. Конечными продуктами установки являются церий, лантан, неодим, концентраты легкой, средней и тяжелой групп РЗЭ [17]. В перспективе возможно расширение производства до 5 тыс. т в год оксидов РЗМ.

ГК «Скайград» (г. Королев) создает производство по разделению РЗЭ. Пуск первой очереди установки состоялся в 2017 г. Планируемая производительность составит 130 и 500 т/год по оксидам при запуске первой и второй очередей соответственно. В качестве исходного сырья используются карбонаты РЗМ производства ОАО «СМЗ», а также редкоземельный концентрат, выделенный из отвалного фосфогипса ОАО «ВМУ». Конечной продукцией являются оксиды церия, лантана, неодима, празеодима, раствор лантана для производства катализаторов, концентрат среднетяжелой группы РЗМ. Технологические решения разработаны в рамках совместных работ с АО «Гиредмет» при финансовой поддержке Минобрнауки РФ [18].

В АО «ФосАгро-Череповец» совместно с ООО «НПК «Русредмет» в 2014 г. создана опытно-промышленная установка по извлечению редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты, образовавшейся при переработке хибинских апатитовых концентратов. В 2015 г. проведено ее испытание, позволившее получить порядка 20 т концентратов РЗМ: ~18 т легкой группы и ~2 т среднетяжелой [19].

Также реализует свои проекты по извлечению РЗМ из отходов производства фосфорных удобрений компания АО «ОХК «УРАЛХИМ».

Уровень потребления РЗМ в РФ в целом находится на невысоком уровне и составляет 700—850 т РЗМ в пересчете на оксиды. Подавляющий объем РЗМ в виде соединений, металлов и сплавов наша страна импортирует. Основным поставщиком в Россию РЗМ и их сплавов является Китай — его доля за последние годы составляет от 60 до 90 %.

Основной объем потребления РЗМ в России приходится на выпуск стекла и оптики, а также катализаторов, суммарная доля которых достигает 80—87 %. К прочим областям использования РЗМ в РФ следует отнести металлургию, выпуск магнитов, выращивание искусственных оптических и ювелирных кристаллов, выпуск люминофоров, ядерную промышленность, высокотехнологичную керамику и др.

Одна из особенностей российского редкоземельного рынка — наличие множества потребителей с небольшими объемами и разнообразными требованиями к качеству товаров. Наиболее многочисленными из них — заводы по производству оптического стекла и оптики, использующие абразивные материалы на базе соединений церия. В настоящее время полирующие материалы поставляются из Китая и Европы. В 2017 г. ВНИИХТ объявил о создании участка по производству полировальных порошков из карбонатов РЗМ Соликамского магниевого завода [20, 26].

Относительно крупными отечественными потребителями РЗМ являются нефтеперерабатывающие компании, производящие катализаторы крекинга, — Салаватский катализаторный завод, АО «Газпромнефть-Омский НПЗ» и Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов (ИСХЗК).

Соединения неодима, необходимые для получения катализаторов при выпуске полибутадиеновых каучуков (ПАО «Нижнекамскнефтехим», АО «Воронежсинтезкаучук» и др.), импортируются из Японии [21].

Российские металлургические предприятия используют для легирования стали и сплавов импортные мишметалл (с содержанием РЗМ до 93 %) и ферроцерий (до 86—92 %), получаемые из Китая.

Выпуск редкоземельных магнитов в России в настоящее время осуществляют свыше 20 промышленных предприятий. К ним относятся компании, которые производили магниты еще в советское время — ОАО «Спецмагнит», ОАО «Магнит», ОАО «ПОЗ-Прогресс», ОАО НПО «Магнетон», а также образованные еще в 1990-х годах

новые предприятия по производству магнитов — ООО «Валтар Магнит», ООО «Эрга», ЗАО «НПП «Редмаг», ООО «Техномаг», ООО «Фирма Элис» и др.

Российские производители магнитов и магнитопластов из РЗМ в настоящее время используют сырье в виде готовых сплавов и порошков Nd—Fe—В, импортируемых из Китая, при этом поставки «чистых» металлов (неодим, диспрозий, самарий) незначительны. Кроме того, отечественные предприятия импортируют спеченные заготовки Nd—Fe—В [20, 23].

Следует отметить, что в России достаточно долго длится ситуация, когда Соликамский магниевый завод выпускает продукцию РЗМ в виде карбонатов, которые в основном экспортируются. Вместе с тем импортируется другая редкоземельная продукция, востребованная на внутреннем рынке, — диоксид церия, оксид неодима, нитраты РЗМ, мишметалл и др. Поэтому не вызывает сомнения необходимость создания производства разделенных РЗМ на СМЗ. Кроме того, Россия импортирует значительное количество продукции на основе РЗМ, в частности редкоземельные магниты и катализаторы крекинга. Уровень поставок редкоземельных катализаторов хоть и снизился в последние годы, но все равно находится на высоком уровне — около 4 тыс. т (рис. 8).

Подпрограмма «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», входящая в государственную программу «Развитие промыш-

ленности и повышение ее конкурентоспособности», была утверждена в 2014 г. Ее целью является создание в Российской Федерации конкурентоспособной редкоземельной промышленности полного технологического цикла для удовлетворения потребностей отечественного оборонно-промышленного комплекса, гражданских отраслей промышленности и выхода на зарубежные рынки. Подпрограмма предусматривает обеспечение полного технологического цикла: от добычи и обогащения руды до конечного рыночного продукта. Был сформирован перечень поручений Президента РФ правительству, в котором первый блок касается реализации подпрограммы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». Безусловно разумными представляются уже отчасти выполненные предложения:

— о снижении финансовой нагрузки на российские организации в 2016—2019 гг. при привлечении ими финансовых ресурсов на реализацию инвестиционных проектов в сфере развития производства РЗМ;

— о создании центра компетенций в сфере разделения РЗМ. Решением Госкорпорации «Ростех» в 2015 г. центр компетенций по редкоземельным металлам создан на базе институтов «Гиредмет», «Гипроцветмет», «Гинцветмет», ГИГХС и ВИОГЕМ.

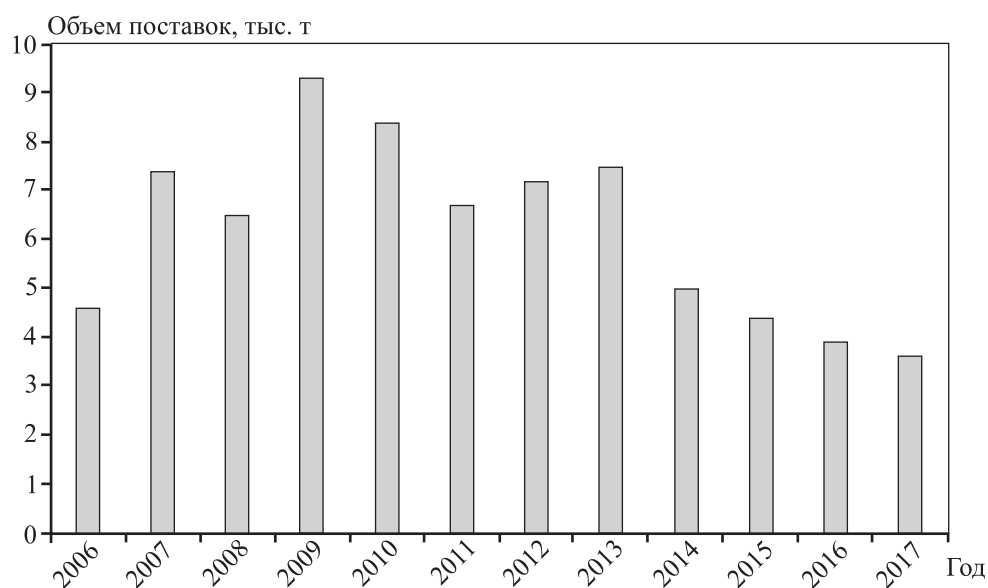


Рис. 8. Динамика импорта Россией катализаторов крекинга в 2006—2017 гг. [21]

Рассмотрен вопрос о снижении ставки налога на добычу полезных ископаемых в отношении редких и редкоземельных металлов. Минприроды России в 2017 г. подготовило поправки в Налоговый кодекс РФ, в котором предлагается снизить ставку НДС с 8 до 4,8 %. Эти меры направлены на стимулирование добычи и производства редких металлов. Проект уточняет перечень редких металлов в Налоговом кодексе РФ и корректирует порядок исчисления ставки налога на добычу полезных ископаемых для редких металлов. Также частично выполнено поручение Президента РФ — совместно с заинтересованными организациями рассмотреть вопрос о доступе компаний, обладающих технологическими возможностями получения редкоземельных металлов при утилизации техногенных отходов, к переработке таких отходов, являющихся собственностью иных компаний [26].

Однако представляется, что это только первый шаг на пути создания гармоничной системы взаимоотношений участников рынка и государства в интересах развития инновационной экономики. Наше понимание проблемы состоит в том, что необходимо актуализировать подпрограмму не только с учетом развития производства РЗМ на территории Российской Федерации, но и (а это самое главное и, видимо, самое сложное) предусмотреть проведение адресных мероприятий, направленных на расширение сфер применения отечественных РЗМ в промышленности, в том числе путем нормативного, нетарифного и технического регулирования.

Заключение

Основными источниками редкоземельного сырья в России для промышленной переработки на ближайший период останутся лопарит и апатит. При этом возможно, что производство РЗМ из апатита будет увеличиваться.

Основным проектом скорей всего будет освоение Томторского месторождения, что позволит России выйти на весомые позиции на мировом рынке. Однако в данном случае необходимо внедрение полного цикла производства с созданием перерабатывающих (и разделительных) мощностей на территории страны.

Мировой рынок РЗМ по характеру приближается к двусторонней олигополии, когда производители и потребители пытаются контролировать

рынок. Нам представляется, что важнейшим является осознание того факта, что перспективы развития РЗМ в России заключаются не только в росте производства первичной продукции, но и в создании новых производств, потребляющих редкоземельную продукцию. Необходимо перенос главного акцента обновленной государственной подпрограммы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» на адресные меры расширения сфер применения указанных отечественных металлов в промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.579.21.0138 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57916X0138).

Литература

1. Rare earths, statistics and information. URL: www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/ (дата обращения 21.08.2017).
2. World mineral production 2008-12. UK. British Geological Survey, Nottingham, 2014.
3. Fortier S.M., Gambogi J. Global REE supply chains and material flow // BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 15—16.
4. Wall F. The geology of rare earth deposits and its influence on choosing the best routes for processing // BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 17—18.
5. Bunzli J.G. Rare earth applications: Moving ahead // BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 21—23.
6. Castilloux R. New mines and intra-lanthanide substitutions are key to a sustainable rare earth supply chain // BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 18—21.
7. Pellegrini M., Godlewska L., Millet P., Gislef M., Grasser L. EU potential in the field of rare earth elements and policy actions // BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 12—15.
8. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России. URL: www.esa-conference.ru/wp-content/uploads/files/pdf/Kosynkin-Valerij-Dmitrievich.pdf (дата обращения 21.08.2017).
9. Clean energy and rare earths: Why not to worry. URL: www.thebulletin.org/clean-energy-and-rare-earths-why-not-worry10785 (дата обращения 21.08.2017).
10. China rare earth quarterly. Feb. 17, 2017. URL: www.china-rearths.com/

- secure-metal.smm.cn/production/report/2017/rJiGn20170310112722.pdf (дата обращения 21.08.2017).
11. China to become net importer of some rare earths. URL: www.mining.com/china-become-net-importer-rare-earth/ (дата обращения 21.08.2017).
 12. Full electric vehicle shipments to exceed 2 million by 2020 // ABI Research. 2013. URL: www.abiresearch.com/press/full-electric-vehicle-shipments-to-exceed-2-million (дата обращения 21.08.2017).
 13. *Wadia C., Alivisatos P.A., Kammen D.M.* Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment // *Environmental Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. No. 6. P. 2072—2077.
 14. Rare earth mining in China: Low tech, dirty and devastating. Mining.com. Retrieved 08/04/2014. URL: www.mining.com/rare-earth-mining-in-china-low-tech-dirty-and-devastating (дата обращения 21.08.2017).
 15. Special issue on rare earths. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. UNCTAD, 2014. URL: www.unctad.org/en/PublicationsLibrary/suc2014d1_en.pdf (дата обращения 21.08.2017).
 16. *Stephen B.C., James B.H.* Rare earth elements. URL: www.fieldexploration.com/images/property/1_RareEarths_FLX_02.pdf (дата обращения 21.08.2017).
 17. URL: www.acron.ru/presscentre/pressrelease/200407/ (дата обращения 21.08.2017).
 18. *Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Солодовников А.С., Ячменев А.А.* Создание экспериментального производства по разделению групповых редкоземельных концентратов (ГРЗК) с получением индивидуальных соединений лантана, церия, неодима, празеодима и концентрата среднетяжелой группы РЗЭ // Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ». М., 2017. С. 148—151.
 19. *Левин Б.В., Шибнев А.В., Нечаев А.В., Шестаков С.В., Сибилев А.С.* Создание российской технологии извлечения РЗЭ в процессе серно-кислотной переработки хибинского апатитового концентрата // Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ». М., 2017. С. 229—235.
 20. Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в СНГ и мире. 10-е изд. М.: ООО «Исследовательская группа «Инфолайн», 2016. URL: www.infomine.ru/research/38/48 (платный доступ) (дата обращения 21.08.2017).
 21. Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России. 3-е изд. М.: ООО «Исследовательская группа «Инфолайн», 2016. URL: www.infomine.ru/research/18/437 (платный доступ) (дата обращения 21.08.2017).
 22. *Петров И.М., Наумов А.В.* Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке // *Цвет. металлургия.* 2012. No. 2. С. 61—71.
 23. *Юшина Т.И., Петров И.М., Гришаев С.И., Черный С.А.* Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья // *ГИАБ.* 2015. No. 1. С. 577—605.
 24. *Машковцев Г.А., Быховский Л.З., Рогожин А.А., Темнов А.В.* Перспективы рационального освоения комплексных ниобий-тантал-редкоземельных месторождений России // *Разведка и охрана недр.* 2011. No. 6. С. 9—13.
 25. Годовой отчет (2016 г.). Соликамского магниевого завода. URL: www.смз.рф/report/2017/godovoj_otchet_zh_2016.pdf (дата обращения 21.08.2017).
 26. Перспективы развития в России производства редкоземельных металлов. URL: www.minexrussia.com/2017/ (дата обращения 21.08.2017).

References

1. Rare earths, statistics and information. URL: www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/ (accessed 21.08.2017).
2. World mineral production 2008-12. UK. British Geological Survey, Nottingham, 2014.
3. *Fortier S.M., Gambogi J.* Global REE supply chains and material flow. BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 15—16.
4. *Wall F.* The geology of rare earth deposits and its influence on choosing the best routes for processing. BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 17—18.
5. *Bunzli J.G.* Rare earth applications: Moving ahead. BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 21—23.
6. *Castilloux R.* New mines and intra-lantanide substitutions are key to a sustainable rare earth supply chain. BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 18—21.
7. *Pellegrini M., Godlewska L., Millet P., Gislev M., Grasser L.* EU potential in the field of rare earth elements and policy actions. BOA 2-nd Conf. European Rare Earth Resources (ERES 2017). Santorini, Greece. P. 12—15.
8. *Kosyinkin V.D., Trubakov Yu.M., Saryichev G.A.* Proshloe i budushee redkozemel'nogo proizvodstva v Rossii [The past and future of REE production in Russia]. URL: www.esa-conference.ru/wp-content/uploads/files/pdf/Kosyinkin-Valerij-Dmitrievich.pdf (accessed 21.08.2017).

9. Clean energy and rare earths: Why not to worry. URL: www.thebulletin.org/clean-energy-and-rare-earths-why-not-worry10785 (accessed 21.08.2017).
10. China rare earth quarterly. Feb. 17, 2017. URL: www.secure-metal.smm.cn/production/report/2017/rJiGn20170310112722.pdf (accessed 21.08.2017).
11. China to become net importer of some rare earths. URL: www.mining.com/china-become-net-importer-rare-earths (accessed 21.08.2017).
12. Full electric vehicle shipments to exceed 2 million by 2020. ABI Research 2013. URL: www.abiresearch.com/press/full-electric-vehicle-shipments-to-exceed-2-million (accessed 21.08.2017).
13. Wadia C., Alivisatos P.A., Kammen D.M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment. *Environmental Sci. Technol.* 2009. Vol. 43. No. 6. P. 2072–2077.
14. Rare earth mining in China: Low tech, dirty and devastating. Mining.com. Retrieved 08/04/2014. URL: www.mining.com/rare-earth-mining-in-china-low-tech-dirty-and-devastating (accessed 21.08.2017).
15. Special issue on rare earths. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. UNCTAD, 2014. URL: www.unctad.org/en/PublicationsLibrary/suc2014d1_en.pdf (accessed 21.08.2017).
16. Stephen B.C., James B.H. Rare earth elements. URL: www.fieldexploration.com/images/property/1_RareEarths_FLX_02.pdf (accessed 21.08.2017).
17. URL: www.acron.ru/presscentre/pressrelease/200407/ (accessed 21.08.2017).
18. Abramov A.M., Sobol' Yu.B., Galieva Zh.N., Volobuev O.I., Solodovnikov A.S., Yachmenev A.A. Sozdanie eksperimental'nogo proizvodstva po razdeleniyu gruppovykh redkozemel'nykh kontsentrato (GRZK) s polucheniem individual'nykh soedinenii lantana, tseriya, neodima, prazeodima i kontsentrata srednetyazheloi gruppy RZE [Creation of experimental production on division of group rare-earth concentrates (REEC) with receiving individual compounds of lanthanum, cerium, neodymium, praseodymium and concentrate of the REE medium-weight group]. In: *Sbornik materialov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Aktual'nye voprosy polucheniya i primeneniya RZM i RM»*. Moscow, 2017. P. 148–151.
19. Levin B.V., Shibnev A.V., Nechaev A.V., Shestakov S.V., Sibilev A.S. Sozdanie rossiiskoi tekhnologii izvlecheniya RZE v protsesse sernokislотноi pererabotki khbinskogo apatitovogo kontsentrata [Creation of the Russian technology of extraction of RZE in the course of vitriolic processing of a hibinsky apatite concentrate]. In: *Sbornik materialov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Aktual'nye voprosy polucheniya i primeneniya RZM i RM»*. Moscow, 2017. P. 229–235.
20. Obzor rynka redkozemel'nykh elementov (metallov) v SNG i mire [The review of the market of rare-earth elements (metals) in the CIS and the world. 10-th ed.] Moscow: LLC Issledovatel'skaya gruppa «Infomayn», 2016. URL: www.infomine.ru/research/38/48 (paid access) (accessed 21.08.17).
21. Obzor rynka katalizatorov neftepererabotki v Rossii [The review of the market of catalysts of oil processing in Russia. 3-rd ed.]. Moscow: LLC Issledovatel'skaya gruppa «Infomayn», 2016. URL: www.infomine.ru/research/18/437 (paid access) (assessed 21.08.17).
22. Petrov I.M., Naumov A.V. Sovremennoye sostoyaniye mirovogo rynka redkozemel'nykh metallovo i rossiyskiye perspektivy na etom rynke [The current state of the world market of rare-earth metals and the Russian prospects in this market]. *Tsvet. metallurgiya*. 2012. No. 2. P. 61–71.
23. Yushina T.I., Petrov I.M., Grishayev S.I., Chernyy S.A. Obzor rynka RZM i tekhnologiy pererabotki redkozemel'nogo syr'ya [Review of the market of REE and technologies of processing of rare-earth raw materials]. *GIAB*. 2015. No. 1. P. 577–605.
24. Mashkovtsev G.A., Bykhovskiy L.Z., Rogozhin A.A., Temnov A.V. Perspektivy ratsional'nogo osvoyeniya kompleksnykh niobiy-tantal-redkozemel'nykh mestorozhdeniy Rossii [Prospects of rational development of complex niobium-tantalum-rare-earth fields of Russia]. *Razvedka i okhrana neдр*. 2011. No. 6. P. 9–13.
25. Godovoy otchet. 2016. Solikamskiy magniyevyy zavod [The year's report. 2016. Solikamsk magnesium plant]. URL: www.смз.рф/raport/2017/godovoj_otchet_zh_2016.pdf (accessed 21.08.2017).
26. Perspektivy razvitiya v Rossii proizvodstva redkozemel'nykh metallovo [The prospects of development in Russia productions of rare-earth metals]. URL: www.minexrussia.com/2017/ (accessed 21.08.2017).

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ AlTi НА ЕЕ СТРУКТУРУ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2018 г. **К.В. Никитин, И.Ю. Тимошкин, В.И. Никитин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 04.09.17 г., доработана 11.11.17 г., подписана в печать 17.11.17 г.

Выполнено сравнительное исследование по влиянию способов получения модифицирующих лигатур AlTi₄ на размеры интерметаллидов Al₃Ti. Установлено, что повышение скорости охлаждения при затвердевании с 10–15 °C/с (кристаллизация в горячей чугунной изложнице, пластина толщиной 30 мм) до 60–65 °C/с (кристаллизация в холодном чугунном кокиле, пруток диаметром 20 мм, длиной 170 мм) способствует уменьшению длины и толщины игольчатых интерметаллидов практически в 2 раза (с 397×23 до 215×13 мкм). При этом отмечается снижение значений электропроводности и увеличение плотности лигатуры в твердом состоянии. Модифицирование лигатурного расплава добавкой магния в количестве 0,5 мас.% обуславливает формирование однородных мелкоигольчатых интерметаллидов размерами 98×3 мкм. Добавка магния незначительно снижает электропроводность и плотность по сравнению с лигатурой AlTi₄, закристаллизованной при одинаковой скорости охлаждения (60–65 °C/с). Модифицирование указанными лигатурами алюминия марки А97 и сплава АК9ч (система Al–Si–Mg) при одинаковом количестве вводимого титана (0,01 мас.%) оказывает наследственное влияние на плотность и электропроводность, а также на макроструктуру (А97) и дендриты алюминия (АК9ч). Максимальным модифицирующим эффектом характеризуется лигатура AlTi₄, содержащая магний в количестве 0,5 мас.%. Ее введение в сплав способствует формированию в его структуре дендритов алюминия размером 10 мкм в количестве 1427 шт./мм². При модифицировании сплава АК9ч лигатурой, закристаллизованной со скоростями охлаждения 10–15 °C/с, в структуре сплава формируются дендриты размером 28 мкм в количестве 672 шт./мм². Методики определения плотности и электропроводности предлагается использовать для экспрессной оценки модифицирующей эффективности лигатур.

Ключевые слова: лигатуры AlTi₄, интерметаллиды Al₃Ti, модифицирование, наследственное влияние структуры лигатур, алюминий, сплав системы Al–Si–Mg, макроструктура, микроструктура, плотность, электропроводность.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, доцент, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Тимошкин И.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Никитин В.И. Влияние способов получения лигатуры AlTi на ее структуру и эффективность при модифицировании алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 45–52. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-45-52.

Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I.

Influence of methods for AlTi master alloy production on its structure and efficiency in aluminum alloy modification

A comparative study on the effect of methods for obtaining AlTi₄ modifying master alloys on the sizes of Al₃Ti intermetallics is made. It is found that increasing cooling rates at solidification from 10–15 °C/s (crystallization in a hot cast iron mold, a plate 30 mm in thickness) to 60–65 °C/s (crystallization in a cold cast iron chill mold, a rod 20 mm in diameter, 170 mm in length) reduces the length and thickness of needle-shaped intermetallics almost twice (397×23 to 215×13 μm). At the same time, lower electrical conductivity and higher alloy density in a solid state are observed. Melt modification with 0,5 wt.% magnesium addition causes the formation of homogeneous 98×3 μm fine-needle intermetallics. The addition of magnesium slightly reduces electrical conductivity and density compared with the AlTi₄ master alloy crystallized at the same cooling rate (60–65 °C/s). Modification of A97 grade aluminum and АК9ch alloy (Al–Si–Mg system) with the specified master alloys at the same amount of titanium added (0,01 wt.%) exerts hereditary influence on the density and electrical conductivity, and macrograin (A97) and dendrites of aluminium (АК9ch). The maximum modifying effect is provided by the AlTi₄ master alloy containing 0,5 wt.% magnesium. When introduced into the alloy, it contributes

to the formation of 10 μm aluminum dendrites 1427 pcs/mm² in total in the alloy structure. When the AK9ch alloy is modified with the master alloy crystallized at cooling rates of 10–15 °C/s, 28 μm dendrites 672 pcs/mm² in total are formed in the alloy structure. It is suggested to use density and electrical conductivity determination methods for express evaluation of master alloy modifying effectiveness.

Keywords: AlTi₄ master alloys, Al₃Ti intermetallics, modifying, hereditary effect of the structure of master-alloys, aluminum, Al–Si–Mg alloy, macrostructure, microstructure, density, electrical conductivity.

Nikitin K.V. – Dr. Sci. (Tech.), Associate prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Timoshkin I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Nikitin V.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Citation: Nikitin K.V., Timoshkin I.Yu., Nikitin V.I. Vliyanie sposobov polucheniya ligatury AlTi na ee strukturu i effektivnost' pri modifitsirovani alyuminievykh splavov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 45–52.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-45-52.

Введение

Модифицирование структуры добавками модификаторов с металлической матрицей является одной из основных технологических операций с целью повышения технологических и физико-механических свойств алюминия и сплавов на его основе, а также предметом многочисленных научных исследований, например [1–3]. Параметры макро- и микроstructures алюминиевых сплавов при одинаковом химическом составе являются ключевыми факторами, определяющими уровень комплекса свойств литых изделий.

Измельченная и однородная микроstructure снижает склонность к горячим трещинам слитков из алюминиевых деформируемых сплавов различных систем [4, 5]. Например, с целью обеспечения требуемых механических и эксплуатационных свойств для модифицирования структуры деформируемых сплавов системы Al–Mg широко применяются зародышеобразующие лигатуры на основе алюминия с добавками циркония, титана и скандия [5–11].

Введение модификаторов с металлической матрицей активно применяется для измельчения структуры литейных сплавов системы Al–Si. В работах [11, 12] приводится глубокий научно-практический обзор по модифицированию силуминов. Показано, что модифицирование может уменьшать продолжительность термообработки для термоупрочняемых силуминов. Измельчение основных фаз (дендритов алюминия, эвтектики) способствует снижению газоусадочной пористости промышленных силуминов [11, 13]. В работе [14]

установлено, что модифицирование заэвтектического силумина Al–17%¹Si с позиции явления структурной наследственности добавками мелкокристаллических модификаторов способствует формированию компактных кристаллов первичного кремния блочной морфологии и мелкодисперсного эвтектического кремния.

По-прежнему большое внимание исследователей уделяется разработкам новых составов модификаторов с металлической матрицей [2, 13, 15]. В данном направлении можно отметить, что в основном изучается влияние лигатур Al–Ti и Al–Ti–B с различным содержанием титана и соотношением титан/бор. Однако в работах [2, 15] отмечается, что перспективными модификаторами для алюминиевых сплавов могут являться лигатуры Al–6Ti–0,02C, Al–3Ti–0,15C, Al–1Sc, Al–2Sc, а также композиции более сложных составов, например Al–Ti–C–Sr, которые одновременно воздействуют на кристаллы кремния и дендриты алюминия в силуминах. При этом подчеркивается, что наибольшую эффективность имеют прутковые лигатуры, которые получают или твердофазной деформацией из слитков, или совмещенными процессами литья и деформации.

Большинство исследователей уделяют внимание влиянию химических составов лигатур и количеству вводимых модифицирующих элементов

¹ Здесь и далее содержания компонентов приводятся в мас.%.

на эффективность модифицирования алюминиевых сплавов.

С позиции явления структурной наследственности интерес представляют работы китайских ученых [16–19], в которых приводятся результаты исследований по наследственному влиянию структуры лигатуры AlTiC на ее модифицирующую способность [16], влиянию скоростей охлаждения на размеры и морфологию интерметаллидов Al₃Ti в лигатуре AlTi4 [17] и влиянию структуры лигатур AlTi4 и AlTi5 на эффективность модифицирования алюминия технической чистоты [18, 19].

Автором [20] изучалось влияние малых добавок мелкокристаллического переплава на структуру и свойства сплава Al–12%Si. Показано, что их введение оказывает модифицирующее воздействие на структурные составляющие и повышают механические свойства материала.

Большой объем научной информации по влиянию структуры лигатур на структуру и свойства алюминиевых сплавов с позиции явления структурной наследственности изложен в работах, проводимых учеными-литейщиками СамГТУ [21, 22].

Однако анализ зарубежных литературных источников показывает, что по-прежнему мало изучено наследственное влияние структуры модификаторов с металлической матрицей на структуру и свойства модифицируемых сплавов.

В связи с вышесказанным актуальными остаются исследования, направленные на изучение механизмов наследования в системе «модификатор с металлической матрицей — модифицируемый сплав».

Цель работы состояла в исследовании влияния способов получения лигатур AlTi4 на размеры и морфологию интерметаллидов Al₃Ti, а также анализе эффективности лигатур AlTi4 при модифицировании алюминия марки А97 и сплава АК9ч (система Al–Si).

Материалы и методика экспериментов

Эксперименты проводили в Центре литейных технологий СамГТУ в три этапа:

- 1) получение лигатур AlTi4 с различными параметрами (размеры, морфология) интерметаллидов Al₃Ti;
- 2) модифицирование алюминия марки А97 (ГОСТ 11069-2001);
- 3) модифицирование сплава АК9ч (ГОСТ 1583-93).

Получение лигатур AlTi4. Для приготовления лигатур использовали электротехнические отходы алюминия марки А7 в виде проволоки толщиной 3 мм и титан губчатый ТГ-100 (ГОСТ 17746-96) фракцией до 5 мм. Для модифицирования интерметаллидов Al₃Ti в лигатуре применяли магний чушковый марки Мг90 (ГОСТ 804-93). Приготовление лигатур осуществляли на индукционной плавильной установке УИП 16-10-0,01 (производства компании «РЭЛТЕК», г. Екатеринбург, РФ) с емкостью тигля по алюминию 2,5 кг. Температуру в процессе получения лигатурных расплавов контролировали хромель-алюмелевыми термомпарами, подсоединенными к многоканальному видеографическому регистрирующему преобразователю Ш9329А. Во время плавки и литья использовали титановый инструмент. Весь плавильный инструмент перед плавкой подогревали до 150 °С и окрашивали противопожарной краской в 3 слоя.

В нагретый до 500 °С тигель загружали алюминий и после его расплавления осуществляли перегрев расплава до 950 °С. Далее вводили губчатый титан двумя порциями под зеркало расплава при постоянном перемешивании. После растворения всей навески титана расплав перегревали до 1050–1100 °С. Рафинирование осуществляли покровно-рафинирующим флюсом производства НПП «Эвтектика» (Республика Беларусь, г. Минск, ТУ РБ 100196035.005-2000) из расчета 0,5 %, выдерживали в течение 20 мин и заливали расплав в горячие (~150÷200 °С) чугунные изложницы (пластины толщиной 30 мм) и холодный чугунный кокиль (прутки диаметром 20 мм, длиной 170 мм). Заливка лигатурного расплава в горячую изложницу обеспечивала замедленную скорость охлаждения (~10÷15 °С/с). Скорость охлаждения в холодном кокиле составляла ~60÷65 °С/с.

При получении лигатуры AlTi4 (0,5 % Mg) магний вводили с учетом угара в количестве 1 % после расплавления навески алюминия при температуре 720±10 °С. Далее процесс приготовления лигатурного сплава аналогичен вышеописанному. Заливку осуществляли в холодный кокиль (слитки диаметром 20 мм, длиной 170 мм).

Содержание титана в лигатурах определяли спектральным методом на спектроанализаторе ARL 3460 в центральной заводской лаборатории ПАО «Кузнецов» (г. Самара).

Модифицирование алюминия марки А97. Плавки проводили в стальном окрашенном тигле в печи сопротивления Graficarbo. В качестве шихты

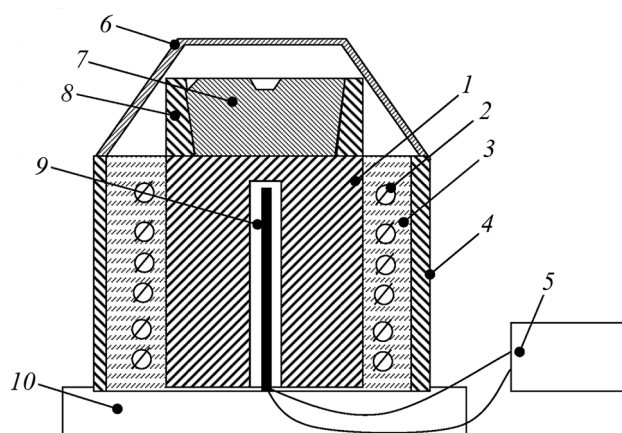


Рис. 1. Схема установки для экспресс-контроля макроструктуры алюминия

1 – стальной цилиндр с полированным основанием контакта; 2 – нагревательный элемент; 3 – теплоизоляционная засыпка; 4 – стальной кожух; 5 – видеографический регистрирующий преобразователь Ш9329А; 6 – стальная футерованная крышка; 7 – залитый образец; 8 – стальное кольцо-форма; 9 – термопара; 10 – огнеупорное основание

использовали чушковый алюминий. Масса каждой плавки составляла 0,25 кг. Лигатуры вводили в расплавы из расчета 0,01 % Ti при температуре 730 ± 10 °С, перемешивали, выдерживали в течение 10 мин и заливали образцы в установку для экспресс-анализа макроструктуры (рис. 1).

На стальной цилиндр 1 с полированным основанием устанавливается стальное кольцо 8 с внутренним диаметром 60 мм, в которое заливается порция расплава. Для облегчения выемки образца 7 по внутренней высоте кольца выполнен уклон 0,5°. Для моделирования различных условий охлаждения по внешней образующей стального цилиндра располагаются нагревательные элементы 2, размещенные в кожухе 4. Контроль за температурой нагрева цилиндра осуществляется с помощью термопары 9, подключенной к видеографическому регистратору температур 5. Для снижения теплотерь в установке предусмотрены футерованная крышка 6 и огнеупорное основание 10. Температура основания стального цилиндра при заливке в экспериментах составляла 150 °С.

Модифицирование сплава АК9ч. В качестве шихты использовали чушковый сплав, химический состав которого соответствовал требованиям ГОСТ 1583-93. Плавки массой 0,25 кг проводили в стальном окрашенном тигле в печи сопротивления Graficarbo. Модифицирование осуществляли при температуре расплавов 720–740 °С. Лигатуры вводили в расплавы из расчета 0,01 % Ti, после че-

го расплавы выдерживали 10 мин, затем проводили обработку покровно-рафинирующим флюсом производства НПП «Эвтектика» (Республика Беларусь, г. Минск, ТУ РБ 100196035.005-2000), снимали шлак, перемешивали и осуществляли заливку в кокиль, получая отливки в виде пластин толщиной 15 мм.

Плотность опытных образцов в твердом состоянии определяли методом гидростатического взвешивания. Электропроводность измеряли вихретоковым структуроскопом ВЭ-26НП.

Для оценки микроструктуры образцов лигатур и сплава АК9ч готовили шлифы по принятым методикам с последующим травлением насыщенным на холоде раствором КОН и 10 %-ным раствором едкого натра (NaOH). Микроструктуру сплавов исследовали на промышленном программно-аппаратном комплексе анализа изображений SIAMS 700 (компания «СИАМС», г. Екатеринбург, РФ).

Образцы из алюминия механической обработки не подвергали. После извлечения их из установки и охлаждения в проточной воде для выявления макроструктуры проводили травление поверхности контакта реактивом Таккера.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В таблице приведены химические составы лигатур и средние размеры интерметаллидов Al_3Ti . Анализ полученных результатов показывает, что концентрации элементов-модификаторов (Ti и Mg) в целом соответствовали расчетам. На рис. 2 представлены характерные изображения микроструктур опытных лигатур в виде пластины (Пл) и прутков (Пр), в том числе модифицированных добавкой магния (ПрMg).

Анализ микроструктур показал, что при затвердевании в изложнице в структуре лигатуры Пл формируются неоднородные крупные интерметаллиды Al_3Ti игольчатой морфологии. Затвердевание с повышенной скоростью охлаждения (обр. Пр) обуславливает формирование однородных мелкоигольчатых интерметаллидов, а дополнительное легирование магнием вызывает более существенное измельчение зародышевых фаз в лигатуре ПрMg. Магний является поверхностно-активным элементом, и его модифицирующее воздействие на интерметаллиды Al_3Ti происходит по лимитационному механизму [21].

Лигатуры, затвердевшие с повышенными ско-

Химический состав лигатур AlTi4

Лигатура	Содержание, мас. %							Средний размер Al ₃ Ti (длина×ширина), мкм
	Ti	Mn	Mg	Zn	Si	Fe	Cu	
Пл	3,86	0,4	0,03	0,03	0,15	0,11	0,02	397×23
Пр								215×13
ПрMg		0,32	0,48	0,01	0,12	0,06	0,012	98×3

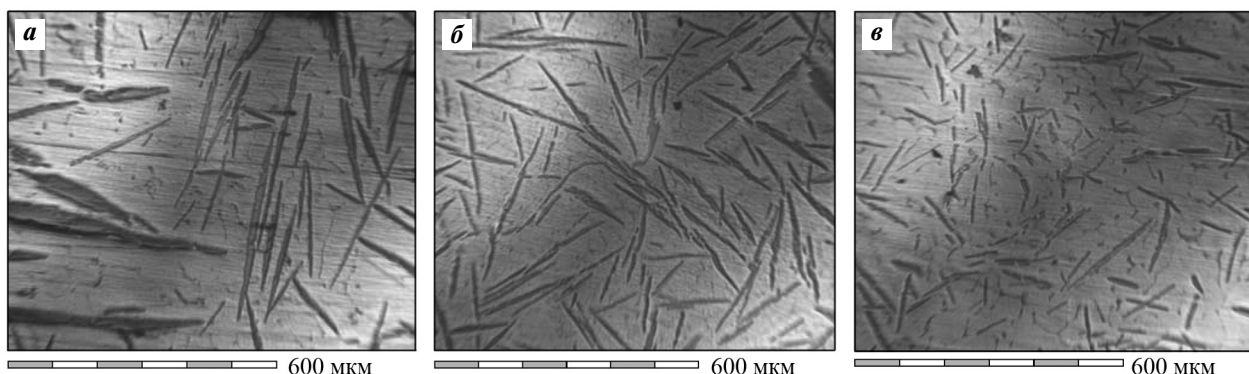


Рис. 2. Микроструктуры опытных лигатур AlTi4

а – Пл, б – Пр, в – ПрMg

ростями охлаждения (Пр и ПрMg), имеют более высокие значения плотности по сравнению с Пл, полученной кристаллизацией в изложнице (рис. 3, а). Невысокие скорости охлаждения обуславлива-

ют формирование усадочной микропористости в структуре лигатур. С измельчением интерметаллидов происходит снижение электропроводности лигатур (рис. 3, б). Это связано с увеличением числа интерметаллидов и границ, препятствующих пробегу свободных электронов в алюминиевой матрице. Введение магния в образец ПрMg вызвало дополнительное снижение электропроводности, которую в связи с этим можно использовать в качестве неразрушающего метода контроля структуры лигатур AlTi.

На рис. 4 показано влияние лигатур на макроструктуру алюминия марки А97. Максимальный модифицирующий эффект обеспечила лигатура ПрMg, характеризующаяся дисперсными мелкоигльчатыми интерметаллидами Al₃Ti.

Дисперсные интерметаллиды игольчатой морфологии при введении лигатуры в модифицируемый сплав высвобождаются из алюминиевой матрицы, дробятся под воздействием температуры и конвективных потоков, образуя дополнительные центры кристаллизации. Данное обстоятельство обуславливает увеличение модифицирующего эффекта лигатур с мелкодисперсными зародышевыми фазами.

На рис. 5 показано влияние лигатур AlTi4 на физические свойства (электропроводность и плотность) и параметры структуры сплава АК9ч

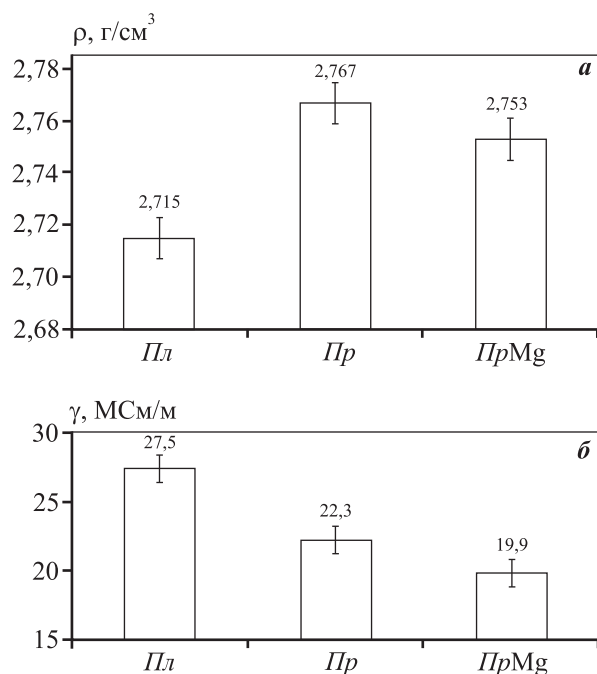


Рис. 3. Влияние способа получения лигатур AlTi4 на их физические свойства – плотность (а) и электропроводность (б)

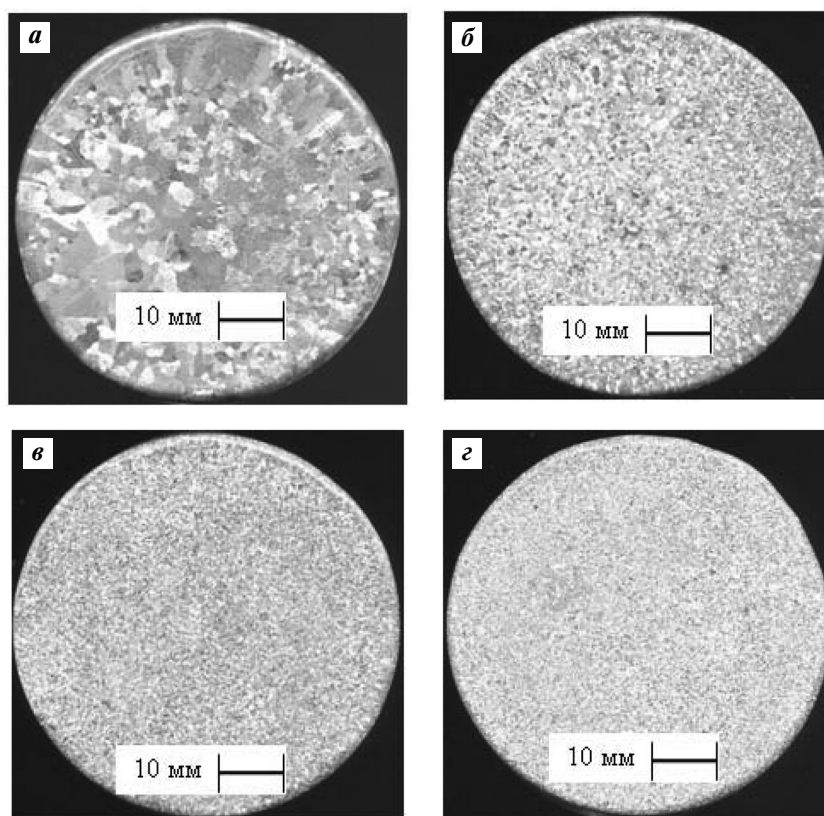


Рис. 4. Макроструктура алюминия марки А97 – исходного (а) и модифицированного лигатурами АlТi4 Pb (б), Pr (в) и PrMg (г)

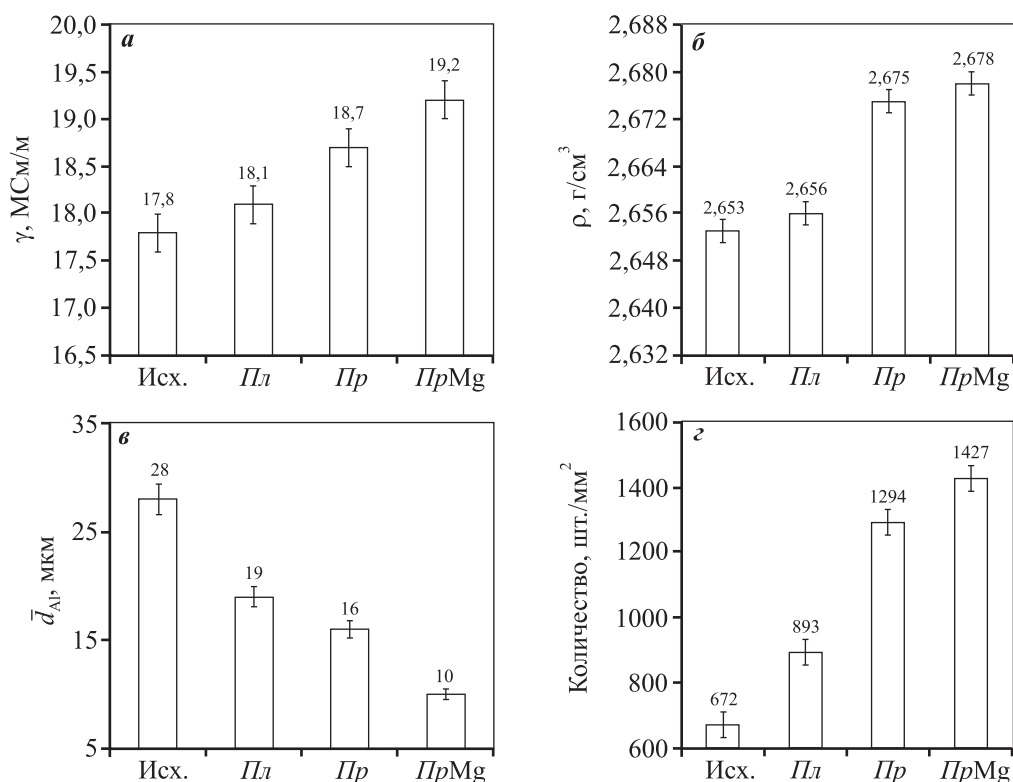


Рис. 5. Влияние вида лигатур АlТi4 на физические свойства и параметры структуры сплава АК9ч
а, б – электропроводность и плотность; в, г – средний размер и количество дендритов алюминия

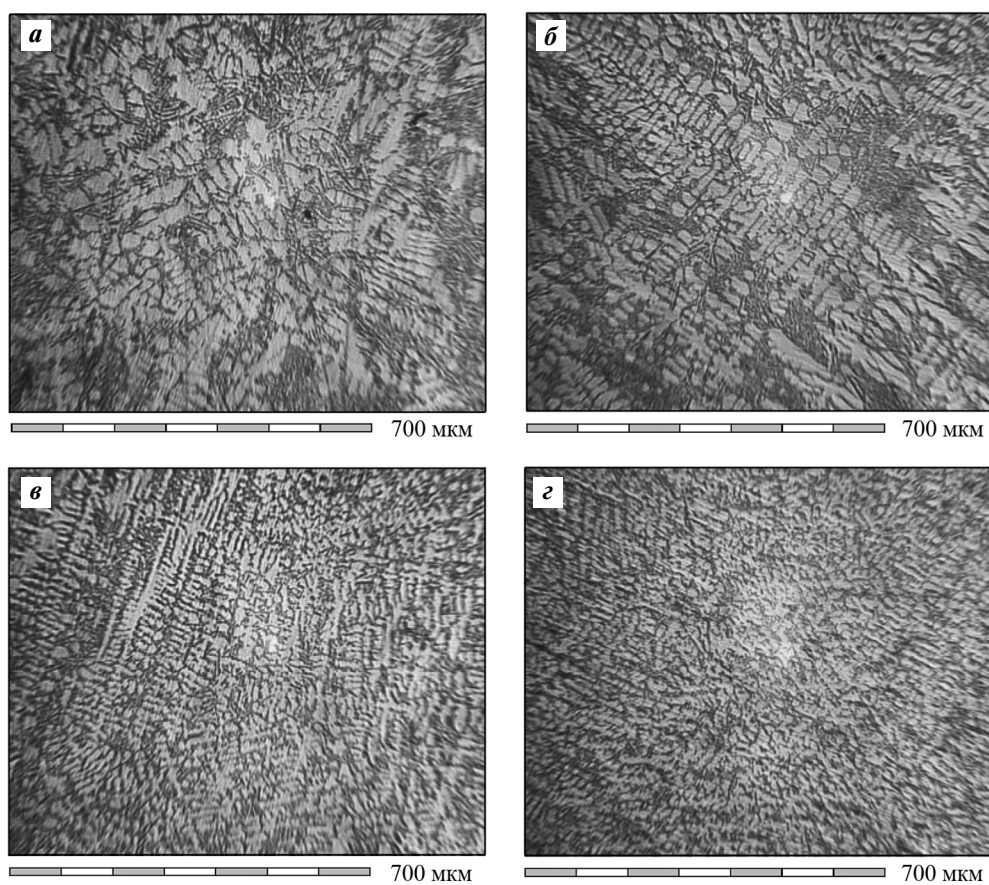


Рис. 6. Влияние лигатур AlTi4 на микроструктуру сплава АК9ч – исходного (а) и модифицированного – Pr (б), PrMg (в) и PrTi4 (г)

(средний размер и количество дендритов алюминия).

Модифицирование сплава АК9ч добавками лигатур Pr и PrMg, характеризующихся мелкоигльчатыми интерметаллидами Al_3Ti , способствует формированию в структуре сплава большего количества дисперсных дендритов алюминия. Такие изменения в структуре обуславливают наиболее высокие значения электропроводности и плотности сплава. Модифицирование лигатурой PrMg в рамках проведенных исследований обеспечивает максимальное измельчение дендритов, увеличение их количества, а также рост электропроводности и плотности сплава АК9ч. Электропроводность также можно использовать для неразрушающего контроля эффекта модифицирования.

На рис. 6 представлены типичные изображения микроструктур сплава АК9ч, модифицированного различными лигатурами AlTi4. Видно, что наибольшее измельчение дендритов алюминия характерно для образца, модифицированного лигатурой PrMg (рис. 6, в), по сравнению с немоди-

фицированным состоянием (рис. 6, а). Представленные микроструктуры хорошо согласуются с результатами, приведенными на рис. 5.

Заключение

Выполненные эксперименты показали, что при одинаковом содержании титана в лигатурах AlTi4 в зависимости от способа их получения формируются интерметаллиды Al_3Ti , характеризующиеся различными размерами. С повышением скорости охлаждения в 4–6 раз длина и толщина игльчатых интерметаллидов уменьшается практически в 2 раза. Дополнительное модифицирование лигатуры добавкой магния в количестве 0,5 % способствует еще большему измельчению интерметаллидов Al_3Ti .

Структура лигатур оказывает наследственное влияние на макроструктуру алюминия марки А97 и микроструктуру сплава АК9ч при одинаковой добавке титана (0,01 %) в указанные объекты исследований.

Максимальным модифицирующим эффектом характеризуется лигатура *PrMg* (модифицированная магнием).

Экспрессная оценка структуры лигатур и их модифицирующего эффекта может осуществляться с помощью замеров электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке из средств Министерства образования и науки РФ, выделяемых на программу развития СамГТУ в качестве опорного вуза.

Литература/References

1. Sigworth G.K., Kuhn T.A. Grain refinement of aluminum casting alloys. *Inter. J. Metalcast.* 2007. Vol. 1. No. 1. P. 31–40.
2. Lakhwinder S., Geetesh G., Rupinderpreet S. Review of the latest developments in grain refinement. *Inter. J. Modern Eng. Res.* 2012. Vol. 2. No. 4. P. 2724–2727.
3. Easton M.A., Qian M., Prasad A., StJohn D.H. Recent advances in grain refinement of light metals and alloys. *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* 2016. No. 20. P. 13–24.
4. Lin S., Aliravci C., Pekguleryuz M.O. Hot-tear susceptibility of aluminum wrought alloys and the effect of grain refining. *Metal. Mater. Trans. A.* 2007. Vol. 38. No. 5. P. 1056–1068.
5. Shimin Li, Kumar S., Diran A. Role of grain refinement in the hot tearing of cast Al–Cu alloy. *Metal. Mater. Trans. B.* 2013. Vol. 44. No. 3. P. 614–623.
6. Mil'man Yu.V., Neikov O.D., Sirko A.I., Danilenko N.I., Samelyuk A.V., Zakharova N.P., Sharovskii A.I., Ivashchenko R.K., Goncharuk V.A., Chaikina N.G. Structure and properties of Al–Mg alloys depending on scandium and zirconium additions and production methods. *Powder Metallurgy and Metal Ceram.* 2010. Vol. 49. No. 7–8. P. 430–437.
7. Wang Xu, Chen Guoqin, Li Bing, Wu Lianmei, Jiang Daming. Effects of Sc, Zr and Ti on the microstructure and properties of Al alloys with high Mg content. *Rare Metals.* 2010. Vol. 29. No. 1. P. 66–71.
8. Shi'ang Zhou, Zhen Zhang, Ming Li, Dejiang Pan, Hailin Su, Xiaodong Du, Ping Li, Yucheng Wu. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al–Mg alloys. *Mater. Design.* 2016. Vol. 90. P. 1077–1084.
9. Kaiser M.S., Datta S., Roychowdhury A., Banerjee M.K. Effect of scandium on the microstructure and ageing behaviour of cast Al–6Mg alloy. *Mater. Characteriz.* 2008. Vol. 59. No. 11. P. 1661–1666.
10. Kaiser M.S., Datta S., Bandyopadhyay P.P., Guha A., Roychowdhury A., Banerjee M.K. Effect of grain refinement through minor additions of scandium and zirconium on the machinability of Al–Mg alloys. *J. Inst. Eng. (India): Ser. D.* 2013. Vol. 94. No. 1. P. 17–24.
11. Sigworth G.K. The modification of Al–Si casting alloys: Important practical and theoretical aspects. *Inter. J. Metalcast.* 2008. Vol. 2. No. 2. P. 19–40.
12. Rathod N.R., Manghani J.V. Effect of modifier and grain refiner on cast Al–7Si aluminum alloy: A review. *Inter. J. Emerging Trends in Engineering and Development.* 2012. Vol. 5. No. 2. P. 574–581.
13. Fang Q., Granger D. Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. *AFS Trans.* 1989. No. 97. P. 989–1000.
14. Zhang J., Chen H., Yu H., Jin Y. Study on dual modification of Al–17%Si alloys by structural heredity. *Metals.* 2015. No. 5. P. 1112–1126.
15. Ramachandran T.R., Sharma P.K., Balasubramanian K. Grain refinement of light alloys. In: *68-th World Foundry Congress (India, Chennai, 2008)*. P. 189–193.
16. Xu C.X.; Zhang J.S. Structural heredity of AlTiC master alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2001. No. 9. P. 166–168.
17. Zhao J., Wang T., Chen J., Fu L., He J. Effect of cooling rate on morphology of TiAl₃ particles in Al–4Ti master alloy. *Materials.* 2017. Vol. 10. No. 3. P. 238.
18. Ding W., Xia T., Zhao W. Performance comparison of Al–Ti master alloys with different microstructures in grain refinement of commercial purity aluminum. *Materials: Structure Analysis and Characterization.* 2014. Vol. 7. No. 5. P. 3663–3676.
19. Zhao J., He J., Tang Qi, Wang T., Chen J. Grain refinement efficiency in commercial-purity aluminum influenced by the addition of Al–4Ti master alloys with varying TiAl₃ particles. *Materials: Physical Metallurgy of High Performance Alloys* 2016. Vol. 9. No. 11. P. 1–10.
20. Lipiński T. Structure and mechanical properties of Al–12%Si alloy with fast cooling Al–12%Si. *Arch. Foundr. Eng.* 2008. Vol. 8. No. 3. P. 51–54.
21. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005; Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nasledstvennost' v litih splavah [Heredity in cast alloys]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005.
22. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности. М.: Радунница, 2015; Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I. Yu. Upravlenie kachestvom litykh izdelii iz alyuminiyevykh splavov na osnove yavleniya strukturnoi nasledstvennosti [Quality control of cast products from aluminium alloys based on the phenomenon of structural heredity]. Moscow: Radynitsa, 2015.

ПРЕССОВАНИЕ СЛИТКОВ ИЗ СПЛАВА 01417, ПОЛУЧЕННЫХ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ, НА УСТАНОВКЕ CONFORM

© 2018 г. Ю.В. Горохов, В.Н. Тимофеев, С.В. Беляев, И.В. Усков, И.Ю. Губанов, И.С. Гудков

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск
ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики, г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 12.10.17 г., доработана 18.12.17 г., подписана в печать 28.12.17 г.

Известно, что литьем длинномерных слитков малого сечения ($\varnothing 8-12$ мм) из сплава 01417 в электромагнитный кристаллизатор достигается получение дисперсной структуры с незначительной внутридендритной ликвацией. В результате гомогенизационного отжига слитков ($t = 550$ °С, время выдержки 4–5 ч) устраняется внутрикристаллитная ликвация и понижается уровень внутренних напряжений в металле, что обеспечивает условия для последующего волочения проволоки. В работе показано, что способом, позволяющим реализовать большие пластические деформации слитков без применения гомогенизационного отжига, может быть непрерывное прессование Conform, которое обеспечивает высокое качество и точность геометрических размеров изделий. На основании анализа разновидностей конструкции установок Conform выявлен их характерный недостаток – отсутствие связи между системой крепления неподвижной части разъемного контейнера (башмака) с валом приводного колеса, что приводит к повышенной на него нагрузке в рабочем режиме. Цель работы состояла в модернизации установки Conform путем создания связи между башмаком и валом рабочего колеса и получении качественной заготовки для последующего волочения проволоки из слитка $\varnothing 12$ мм, отлитого в электромагнитный кристаллизатор. Установлена оптимальная температура экструдирования слитка (300 °С), исключающая интенсивное налипание деформируемого металла на поверхность инструмента. Опытный пруток $\varnothing 5$ мм из сплава 01417, полученный на установке Conform из слитка $\varnothing 12$ мм, отлитого в электромагнитный кристаллизатор, обладает высокой технологической пластичностью. Об этом свидетельствует повышение его предела текучести и относительного удлинения. Металлографические исследования показали, что в отпрессованном прутке достигнута мелкозернистая структура, обеспечивающая условия для последующего волочения проволоки без отжигов. Результаты работы дают основание для отработки технологических режимов получения на установке Conform калиброванной заготовки с последующим волочением проволоки с требуемыми свойствами.

Ключевые слова: электромагнитный кристаллизатор, установка Conform, непрерывная экструзия металлов, сплав 01417, разъемный контейнер.

Горохов Ю.В. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Обработка металлов давлением» СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: 160949@list.ru.

Тимофеев В.Н. – докт. техн. наук, зав. кафедрой «Электротехнологии и электротехника» СФУ. E-mail: Viktortim0807@mail.ru.

Беляев С.В. – докт. техн. наук, зав. кафедрой «Литейное производство» СФУ. E-mail: 244812@mail.ru.

Усков И.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейное производство» СФУ. E-mail: uskov59@mail.ru.

Губанов И.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейное производство» СФУ. E-mail: igubanov@sfu-kras.ru.

Гудков И.С. – вед. специалист отдела технологий токов высокой частоты СФУ, ООО «НПЦ Магнитной гидродинамики». E-mail: rdohead@mail.ru.

Для цитирования: Горохов Ю.В., Тимофеев В.Н., Беляев С.В., Усков И.В., Губанов И.Ю., Гудков И.С. Прессование слитков из сплава 01417, полученных в электромагнитном кристаллизаторе, на установке Conform // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 53–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-53-59.

Gorokhov Yu.V., Timofeev V.N., Belyaev S.V., Uskov I.V., Gubanov I.Yu., Gudkov I.S.

Extrusion of 01417 alloy ingots obtained in the electromagnetic crystallizer at the Conform unit

It is known that casting long ingots of small sections ($\varnothing 8-12$ mm) of 01417 alloy into an electromagnetic crystallizer makes it possible to obtain a dispersed structure with insignificant intradendritic segregation. Diffusion annealing of ingots (550 °C, 4–5 h holding time) eliminates intracrystalline segregation and reduces the level of internal stresses in metal thus providing the conditions for subsequent wire drawing. The paper demonstrates that high plastic deformation of ingots without diffusion annealing can be achieved by Conform

continuous extrusion, which ensures high quality and geometrical accuracy of products. The analysis of various Conform units revealed an inherent weakness – the absence of connection between the system securing the fixed part of the detachable container (shoe) and the drive wheel shaft, which leads to an increased load in the operating mode. The purpose of the work was to upgrade the Conform unit by creating a connection between the shoe and the impeller shaft to obtain a high-quality billet for subsequent wire drawing of the $\varnothing 12$ mm ingot cast into the electromagnetic crystallizer. An optimal temperature of ingot extrusion ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) was found to eliminate the intense adhesion of wrought metal on the tool surface. The experimental $\varnothing 5$ mm rod made of 01417 alloy obtained from the $\varnothing 12$ mm ingot at the Conform unit features high processing ductility. This is indicated by an increase in its yield point and relative elongation. Metallographic studies demonstrated a fine-grained structure achieved in the extruded rod, which provides the conditions for subsequent wire drawing without annealing. The results of the study provide a basis for refining the process conditions of calibrated billet production on the Conform unit followed by wire drawing with required properties.

Keywords: electromagnetic crystallizer, Conform unit, continuous extrusion of metals, 01417 alloy, detachable container.

Gorokhov Yu.V. – Dr. Sci (Tech.), Prof., Department «Metal forming», Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskiy rabochiy av., 95). E-mail: 160949@list.ru.

Timofeev V.N. – Dr. Sci (Tech.), Prof., Department «Foundry production», SibFU. E-mail: Viktortim0807@mail.ru.

Belyaev S.V. – Dr. Sci (Tech.), Prof., Department «Foundry production», SibFU. E-mail: 244812@mail.ru.

Uskov I.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department «Foundry production», SibFU. E-mail: uskov59@mail.ru.

Gubanov I.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department «Foundry production», SibFU. E-mail: igubanov@sfu-kras.ru.

Gudkov I.S. – Leading specialist, High-frequency current technology department, SibFU, NPC «Magnetic Hydrodynamics». E-mail: rdohead@mail.ru.

Citation: Gorokhov Yu.V., Timofeev V.N., Belyaev S.V., Uskov I.V., Gubanov I.Yu., Gudkov I.S. Pressovanie slitkov iz splava 01417, poluchennykh v elektromagnitnom kristallizatore, na ustanovke Conform. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 53–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-53-59.

Введение

Результаты работ [1–3] показывают, что путем отливки длинномерных слитков малого сечения ($\varnothing 8$ – 12 мм) из сплава 01417 на основе алюминия с добавкой 6–8 % редкоземельных металлов (РЗМ) в электромагнитный кристаллизатор достигается получение дисперсной структуры с незначительной внутридендритной ликвацией, гарантирующей высокий уровень механических свойств. При попытках получения из них проволоки на предприятиях ООО «Авиаль», АО «Электрокабель» Кольчугинский завод и ООО «Альянс 2008» было установлено, что без предварительного гомогенизирующего отжига волочение слитков сплава 01417 даже с небольшой степенью дендритной ликвации затруднено. В лабораторных условиях был подобран режим гомогенизационного отжига слитков ($t = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки $\tau = 4\div 5$ ч), после которого на месте бывших эвтектических колоний в результате вырождения эвтектики образовались скопления дисперсных алюминидов РЗМ. В результате была устранена внутрикристаллитная ликвация и понижен уровень внутренних напряжений в металле, что обеспечило условия для последующего получения проволоки диаметром 0,5 и 0,1 мм волочением.

Необходимо отметить, что другим способом, позволяющим реализовать большие пластические

деформации непрерывно-литых заготовок $\varnothing 12$ мм сплава 01417, может быть непрерывное их прессование на установке Conform, которое, как известно [4, 5], обеспечивает высокое качество и точность геометрических размеров изделий. Наибольшее применение этот метод получил при изготовлении алюминиевых пресс-изделий, но возможности освоения новых технологий на установках Conform в цветной металлургии далеко не исчерпаны [6].

Способ Conform предложен Д. Грином [7] и запатентован «United Kingdom Atomic Energy Authority» (УКАЕА) в 1971 г. (патент № 1370894, GB). Его применение значительно сокращает технологический цикл изготовления проволоки из литой прутковой заготовки. В нашей стране и за рубежом проведен определенный объем исследований теоретического и экспериментального характера с целью разработки рациональных технологических режимов и конструкции оборудования для получения пресс-изделий по этой технологии. Существует несложная и достоверная математическая модель, описывающая функциональную зависимость между основными технологическими параметрами процесса, которая позволяет разработать режимы непрерывного прессования проволоки в производственных условиях [8].

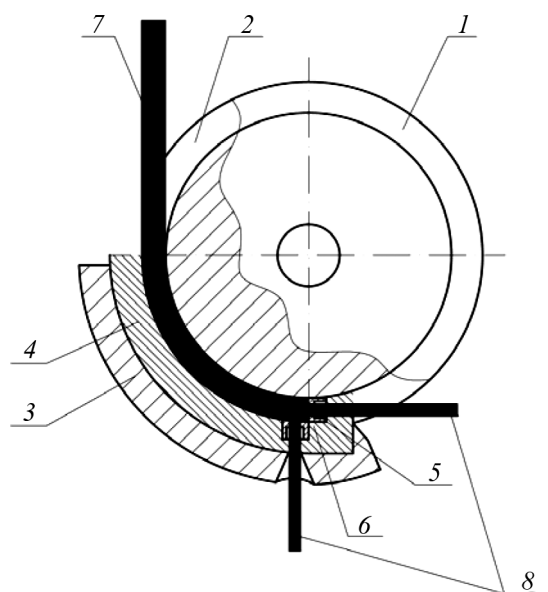


Рис. 1. Схема непрерывного прессования способом Conform

1 – рабочее колесо, 2 – кольцевая канавка, 3 – башмак, 4 – кольцевая вставка, 5 и 6 – матрицы, 7 – прутковая заготовка, 8 – пресс-изделие

Способ Conform основан на применении разъемного контейнера, неподвижная часть которого (рис. 1), называемая «башмаком», сопрягается с канавкой (ручьём) по периферии приводного колеса, причем в башмаке установлены матрица и кольцевая вставка с упором, перекрывающим поперечное сечение ручья колеса. Давление экструдирования достигается за счет напряжения контактного трения между поверхностью ручья и подаваемой в него заготовкой. Поэтому величина контактной площади заготовки с подвижной частью контейнера определяет давление прессования, крутящий момент на валу колеса и мощность привода установки, т. е. энергосиловые параметры процесса непрерывного прессования.

В ходе промышленной эксплуатации установок Conform были выявлены некоторые недостатки [9–12], связанные с фиксированием башмака в радиальном относительно колеса направлении путем его крепления к элементам стоек станины. При этом отсутствие связи между системами крепления башмака и вала рабочего колеса снижает жесткость конструкции и приводит к повышенным радиальным нагрузкам на подшипники вала колеса в стойках станины. Кроме этого, в процессе работы прессового узла сложно надежно контролировать величину зазора между кольцевой вставкой башмака и дном ручья колеса, что,

в свою очередь, нарушает стабильность подачи прутковой заготовки к матрице и равномерность скорости истечения металла в отверстие матрицы.

Цель данной работы — получение качественной заготовки для последующего волочения проволоки на модернизированной конструкции установки Conform из прутка $\varnothing 12$ мм, отлитого в электромагнитный кристаллизатор.

Разработка конструктивных элементов установки Conform, обеспечивающих устойчивость процесса непрерывного прессования металлов

Для модернизации установки спроектирована конструкция прессового узла, основные элементы которого представлены на рис. 2 и 3. При проектировании элементов крепления рабочих частей

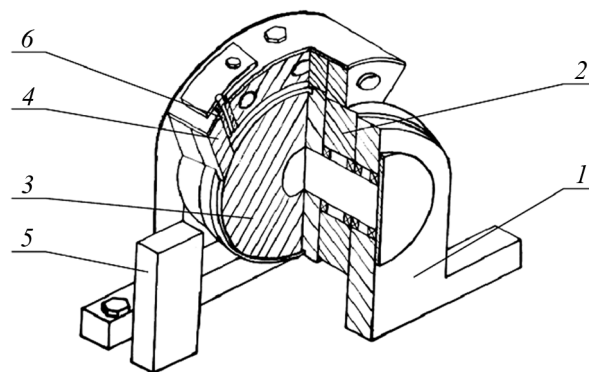


Рис. 2. Возможная схема крепления башмака

1 – стойка, 2 – втулка, 3 – колесо, 4 – башмак, 5 – упор, 6 – матрица

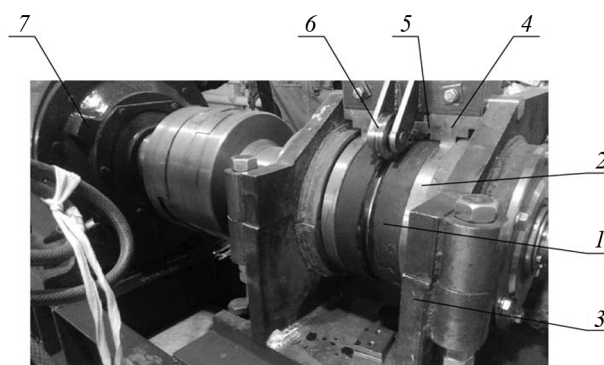


Рис. 3. Прессовый узел установки Conform с новой системой крепления башмака

1 – колесо, 2 – втулка, 3 – стойка, 4 – башмак, 5 – кольцевая вставка, 6 – прижимной ролик, 7 – редуктор

установки проводились расчеты энергосиловых параметров экструдирования алюминиевых сплавов методом Conform и использовались сведения, содержащиеся в работах [13, 14].

На рис. 3 видно, что система крепления башмака выполнена с учетом кинематических особенностей процесса прессования Conform. Для этого предусмотрены:

- фиксация башмака 4 в рабочем положении (без влияния радиального биения вала) на высоту сечения камеры прессования;
- возможность регулирования положения кольцевой вставки 5 и матрицы в ручье колеса 1;
- удобство при замене рабочего инструмента;
- регистрация энергосиловых и температурных параметров процесса экструдирования металла.

Башмак имеет форму кольцевого сегмента, внутренний диаметр которого равен диаметру втулок 2, посаженных на подшипники качения, надетых на вал по обе стороны бандажа колеса. Башмак внутренней поверхностью прилегает к втулкам подшипников и крепится к ним болтами, причем между поверхностями бандажа колеса и башмака сохраняется зазор определенной величины. Таким образом, башмак, связанный с валом, поворачивается вокруг его оси независимо от вращения рабочего колеса. При этом радиальная сила, действующая на башмак, передается на вал во встречном относительно приложения силы на подшипники крепления вала в стойках станины направлении, тем самым значительно уменьшая ее величину.

Фиксирование башмака относительно канавки в тангенциальном относительно вращения колеса направлении достигается с помощью неподвижного упора 5 (см. рис. 2), закрепленного в основании станины и обеспечивающего стабильное протекание процесса прессования.

Башмак с установленными в нем матрицей и вставкой крепится к втулкам подшипников болтами. Колесо приводится во вращение запуском электродвигателя. Заготовка определенного профиля подается в калибр, захватывается им и поступает в камеру прессования. Передний конец заготовки достигает матрицы, после чего распрессовывается по поперечному сечению камеры, увеличивая при этом силу контактного трения между стенками ручья колеса и заготовкой до усилия, необходимого для выдавливания изделия в канал матрицы. Процесс подачи заготовки в камеру, ее

распрессовка и выдавливание происходят непрерывно по мере вращения колеса.

Результаты последних исследований процесса Conform при прессовании алюминиевых и медных сплавов приведены в работах [15—18]. Следует отметить, что все большее внимание уделяется компьютерному моделированию деформирования цветных металлов этим перспективным способом [19—22].

Методика проведения исследований

На установке Conform в ООО «НПЦ МГД» (г. Красноярск) из отлитого в электромагнитный кристаллизатор слитка $\varnothing 12$ мм из сплава 01417 отпрессован при температуре 300°C пруток $\varnothing 5$ мм, внешний вид которого приведен на рис. 4. От опытной партии прутка отобраны образцы для металлографических и реологических исследований. Прессование проводилось при скорости вращения колеса 5 м/мин, принудительное охлаждение инструмента проточной водой обеспечивало температуру металла в деформационной зоне $300\text{—}310^\circ\text{C}$.

Суммарное содержание РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) определялось методом классического химического анализа по ГОСТ 11739.22-90. Микроструктура прутка исследовалась с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 при увеличении $1000\times$. Содержание РЗМ в исследуемом прутке $\varnothing 5$ мм было в пределах 6,85—7,77 %.

Испытания на растяжение образцов с определением временного сопротивления разрыву, предела текучести и относительного удлинения проведены на универсальной испытательной машине WDW-20 с усилием 20 кН. Истинные данные, полученные в ходе экспериментов, оценивались с надежностью $P = 0,95$. Статистическая обработка результатов проводилась в пакете Statistica.

Для сравнения результатов механических испытаний было проведено волочение отожденного литого прутка $\varnothing 12$ мм на $\varnothing 5$ мм.

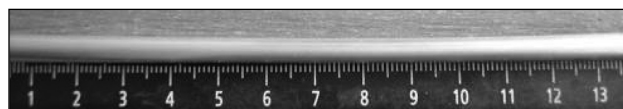


Рис. 4. Внешний вид прутка $\varnothing 5$ мм, полученного на установке Conform из слитка $\varnothing 12$ мм, отлитого в электромагнитный кристаллизатор

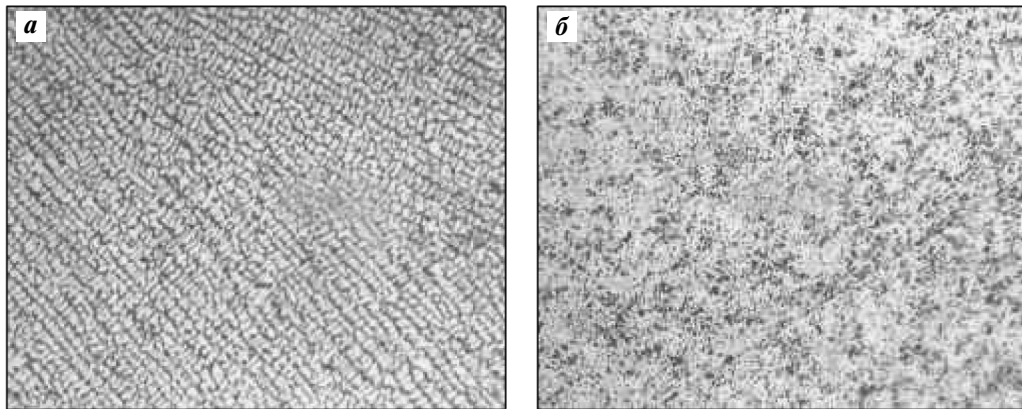


Рис. 5. Микроструктура прутка в поперечном направлении ($\times 1000$)
 а – исходный слиток, б – после деформации

Механические свойства исходного слитка $\varnothing 12$ мм и прутка $\varnothing 5$ мм, полученного волочением и непрерывным прессованием

Образцы для испытаний	Временное сопротивление разрыву, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
Слиток $\varnothing 12$ мм после отжига ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 ч)	127	69	28,6
Пруток $\varnothing 5$ мм, полученный волочением	195	187	5,2
Исходный слиток $\varnothing 12$ мм (без отжига) перед прессованием	182	102	11,8
Отпрессованный пруток $\varnothing 5$ мм	218	202	31,1

Результаты исследований и их обсуждение

По внешнему виду прутки $\varnothing 5$ мм, полученный на установке Conform из слитка $\varnothing 12$ мм, отлитого в электромагнитный кристаллизатор, — в основном ровный и гладкий по длине (см. рис. 4).

Результаты исследования микроструктуры прутка в поперечном направлении показали, что в исходном слитке была ярко выраженная дендритная структура (рис. 5, а), а в процессе его прессования на установке Conform произошло измельчение столбчатых дендритов с образованием мелкозернистой структуры. Вместо дендритных ячеек наблюдается равномерное и дисперсное распределение алюминидов РЗМ по сечению прутка (рис. 5, б).

Анализ механических свойств прутков $\varnothing 5$ мм, приведенных в таблице, показал, что непрерывное прессование слитка $\varnothing 12$ мм при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на установке Conform приводит к значительному повышению механических свойств по сравнению с образцом, полученным волочением из отожжен-

ного литого прутка. При этом временное сопротивление разрыву повысилось на 23 МПа, предел текучести — на 15 МПа и относительное удлинение — на 25,9 %, что свидетельствует о приобретении сплавом 01417 после непрерывного прессования высокой технологической пластичности.

Показатель относительного удлинения, равный 31,1 %, дает возможность проводить волочение прутка $\varnothing 5$ мм со значительной суммарной степенью деформации без промежуточных отжигов.

Выбор температуры экструдирования слитка $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ обусловлен тем, что при ее повышении деформируемый металл интенсивно налипает на контактную поверхность неподвижного инструмента.

Выводы

1. На модернизированной установке Conform из отлитого в электромагнитный кристаллизатор слитка $\varnothing 12$ мм алюминиевого сплава 01417 отпрессован при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ прутки $\varnothing 5$ мм с ровной, блестящей поверхностью.

2. Как показали микроструктурные исследования, в процессе прессования слитка на установке Conform произошло измельчение столбчатых дендритов с образованием мелкозернистой структуры.

3. Установлено, что сформированная мелкозернистая структура в отпрессованном прутке приводит к значительному повышению механических свойств по сравнению с прутком, полученным волочением из отожженного слитка. Так, повышение относительного удлинения с 5,2 до 31,1 % дает возможность проводить волочение прутка со значительной суммарной степенью деформации без промежуточных отжигов.

4. Результаты работы указывают на целесообразность отработки технологических режимов получения на установке Conform калиброванной заготовки с последующим волочением проволоки для достижения требуемых свойств.

Литература

1. *Evans J.* The use of electromagnetic casting for Al alloys and other metals // JOM. 1995. Vol. 47 (5). P. 38—41.
2. *Yu-bo Z., Jian-Zhong Cui, Dan Mou, Qing-feng Zhu, Xiang-jie Wang, Lei Li.* Effect of electromagnetic field on microstructure and macrosegregation of flat ingot of 2524 aluminium alloy // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2014. Vol. 2. P. 132—134.
3. *Стеценко В.Ю.* Механизмы процесса кристаллизации металлов и сплавов // Литье и металлургия. 2013. No. 1. С. 48—54.
4. *Сидельников С.Б., Горохов Ю.В., Беляев С.В.* Инновационные совмещенные технологии при обработке металлов // Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии. 2015. Т. 8. No. 2. С. 185—191.
5. *Морозов А.А.* Непрерывное прессование способом «Конформ» // Инновационная наука. 2015. No. 12-2. С. 104—105.
6. *Баузер М., Зауер Г., Зигерт К.* Прессование: Справ. рук-во / Пер. с нем. под ред. В.Л. Бережного. М.: АЛЮМСИЛ МВнТ, 2009.
7. *Goodes I.M.* Continuous extrusion by the Conform process // Wire Ind. 1975. Vol. 501. P. 677—678.
8. *Шеркунов В.Г., Горохов Ю.В., Константинов И.Л., Катрюк В.П., Иванов Е.В.* Использование способа Конформ для переработки стружки из алюминиевых сплавов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 3. С. 60—63.
9. *Yun X.-B., Yao M.-L., Wu Y., Song B.-Y.* Numerical simulation of continuous extrusion extending forming under the large expansion ratio for copper strip // Appl. Mechan. Mater. 2011. Vol. 80-81. P. 91—95.
10. *Raab G.I., Raab A.G., Shibakov V.G.* Analysis of shear deformation scheme efficiency in plastic structure formation processes // Metalurgija. 2015. Vol. 54. No. 2. P. 423—425.
11. *Semenova I.P., Polyakov A.V., Raab G.I., Lowe T.C., Valiev R.Z.* Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. No. 22. P. 7777—7781.
12. *Zhou T.G., Jiang Z.Y., Wen J.L., Li H., Tieu A.K.* Semi-solid continuous casting—extrusion of AA6201 feed rods // Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. 8. P. 108—114.
13. *Горохов Ю.В., Тимофеев В.Н., Беляев С.В., Авдулов А.А., Усков И.В., Губанов И.Ю., Авдулова Ю.С., Иванов А.Г.* Прессовый узел установки conform для непрерывного прессования цветных металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 4. С. 69—75.
14. *Аборкин А.В., Елкин А.И., Бабин Д.М.* Особенности изменения энергосиловых параметров, температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании некомпактного алюминиевого материала // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 6. С. 23—29.
15. *Fu-rong Cao, Jing-lin Wen, Hua Ding, Zhao-dong Wang, Ying-long Li, Ren-guo Guan, Hui Hou.* Force analysis and experimental study of pure aluminum and Al—5%Ti—1%B alloy continuous expansion extrusion forming process // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. P. 201—207.
16. *Yun X.-B., Yao M.-L., Zhao Y., Yang J.-Y., Li B., Song B.-Y.* Effect of the preventing mould and die structure on continuous extrusion deforming under large expansion ratio // Suxing Gongcheng Xuebao: J. Plastic. Eng. 2011. Vol. 18. No. 4. P. 1—5.
17. *Горохов Ю.В., Беляев С.В., Усков И.В., Константинов И.Л., Губанов И.Ю., Горохова Т.Ю., Храпцов П.А.* Применение процесса совмещенного литья — прессования при изготовлении алюминиевой проволоки для пайки волноводов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 65—70.
18. *Mitka M., Gawlik M., Bigaj M., Szymanski W.* Continuous rotary extrusion (CRE) of flat sections from 6063 alloy // Key Eng. Mater. 2015. Vol. 641. P. 183—189.
19. *Popescu I.N., Bratu V., Rosso M., Popescu C., Stoian E.V.* Designing and continuous extrusion forming of Al—Mg—Si contact lines for electric railway // J. Optoelect. Adv. Mater. 2013. Vol. 15. P. 712—717.
20. *Zhao Y., Song B.-Y., Yun X.-B., Pei J.-Y., Jia C.-B., Yan Z.-Y.* Effect of process parameters on sheath forming of continuous extrusion sheathing of aluminum // Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Eng. Ed.). 2012. Vol. 22 (12). P. 3073—3080.

21. Erdmann M. Continuous extrusion process // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2012. Bd. 65. S. 16—19.
 22. Fan Z.X., Song B.Y., Yun X.B., Mohanraj J., Barton D.C. An analysis of the contact stress distribution at the surface of the tooling during the Conform process: Proc. Institution of Mechanical Engineers. Pt. E // *J. Process Mechan. Eng.* Vol. 223 (4). P. 243—250.
- ## References
1. Evans J. The use of electromagnetic casting for Al alloys and other metals. *JOM*. 1995. Vol. 47 (5). P. 38—41.
 2. Yu-bo Z., Jian-Zhong Cui, Dan Mou, Qing-feng Zhu, Xiang-jie Wang, Lei Li. Effect of electromagnetic field on microstructure and macrosegregation of flat ingot of 2524 aluminium alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2014. Vol. 2. P. 132—134.
 3. Stetsenko V.Yu. Mekhanizmy protsessy kristallizatsii metallov i splavov [Mechanisms of crystallization of metals and alloys]. *Lit'e i Metallurgiya*. 2013. No. 1. P. 48—54.
 4. Sidel'nikov S.B., Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V. Innovatsionnye sovmeshchennye tekhnologii pri obrabotke metallov [Innovative technologies combined in the processing metals]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser.: Tekhnika i tekhnologii*. 2015. Vol. 8. No. 2. P. 185—191.
 5. Morozov A.A. Nepreryvnoe pressovanie sposobom «konform» [Continuous extrusion method Conform]. *Innovatsionnaya nauka*. 2015. Vol. 12 (2). P. 104—105.
 6. Bauzer M., Zauer G., Zigert K. Pressovanie [Extrusion: A Reference Guide] (Ed. V.L. Bereznoi). Moscow: ALYuMSIL MViT, 2009.
 7. Goodes I.M. Continuous extrusion by the Conform process. *Wire Ind.* 1975. Vol. 501. P. 677—678.
 8. Sherkunov V.G., Gorokhov Yu.V., Konstantinov I.L., Katryuk V.P., Ivanov E.V. Ispol'zovanie sposoba Konform dlya pererabotki struzhki iz alyuminievykh splavov [Use of the method of Conform for processing of chips from aluminum alloys]. *Izv. vuzov. Tsvet. Metallurgiya*. 2015. No. 3. P. 60—63.
 9. Yun X.-B., Yao M.-L., Wu Y., Song B.-Y. Numerical simulation of continuous extrusion extending forming under the large expansion ratio for copper strip. *Appl. Mechan. Mater.* 2011. Vol. 80-81. P. 91—95.
 10. Raab G.I., Raab A.G., Shibakov V.G. Analysis of shear deformation scheme efficiency in plastic structure formation processes. *Metalurgija*. 2015. Vol. 54. No. 2. P. 423—425.
 11. Semenova I.P., Polyakov A.V., Raab G.I., Lowe T.C., Valiev R.Z. Enhanced fatigue properties of ultrafine-grained Ti rods processed by ECAP-Conform. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 22. P. 7777—7781.
 12. Zhou T.G., Jiang Z.Y., Wen J.L., Li H., Tieu A.K. Semi-solid continuous casting—extrusion of AA6201 feed rods. *Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 8. P. 108—114.
 13. Gorokhov YU.V., Timofeev V.N., Belyaev S.V., Avdulov A.A., Uskov I.V., Gubanov I.YU., Avdulova YU.S., Ivanov A.G. Pressovoyi uzel ustanovki conform dlya nepreryvnogo pressovaniya tsvetnykh metallov [Extrusion assembly unit conform for continuous pressing of non-ferrous metals]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 4. P. 69—75.
 14. Aborkin A.V., Elkin A.I., Babin D.M. Osobennosti izmeneniya energosilovykh parametrov, temperatury i gidrostaticheskogo davleniya pri nepreryvnom pressovanii nekompaktnogo alyuminievogo materiala [Features of change of power parameters, temperature and hydrostatic pressure in a continuous extrusion of non-compact aluminum material]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. Vol. 6. P. 23—29.
 15. Fu-rong Cao, Jing-lin Wen, Hua Ding, Zhao-dong Wang, Ying-long Li, Ren-guo Guan, Hui Hou. Force analysis and experimental study of pure aluminum and Al—5%Ti—1%B alloy continuous expansion extrusion forming process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2013. Vol. 23. P. 201—207.
 16. Yun X.-B., Yao M.-L., Zhao Y., Yang J.-Y., Li B., Song B.-Y. Effect of the preventing mould and die structure on continuous extrusion deforming under large expansion ratio. *Suxing Gongcheng Xuebao: J. Plastic. Eng.* 2011. Vol. 18. No. 4. P. 1—5.
 17. Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V., Uskov I.V., Konstantinov I.L., Gubanov I.Yu., Gorokhova T.Yu., Khramtsov P.A. Primenenie protsessy sovmeshchennogo lit'ya — pressovaniya pri izgotovlenii alyuminievoi provoloki dlya paiki volnovodov [The application process of the combined casting — pressing in the manufacture of aluminum wire solder waveguides]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. Vol. 6. P. 65—70.
 18. Miika M., Gawlik M., Bigaj M., Szymanski W. Continuous rotary extrusion (CRE) of flat sections from 6063 alloy. *Key Eng. Mater.* 2015. Vol. 641. P. 183—189.
 19. Popescu I.N., Bratu V., Rosso M., Popescu C., Stoian E.V. Designing and continuous extrusion forming of Al—Mg—Si contact lines for electric railway. *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2013. Vol. 15. P. 712—717.
 20. Zhao Y., Song B.-Y., Yun X.-B., Pei J.-Y., Jia C.-B., Yan Z.-Y. Effect of process parameters on sheath forming of continuous extrusion sheathing of aluminum. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China (Eng. Ed.)*. 2012. Vol. 22 (12). P. 3073—3080.
 21. Erdmann M. Continuous extrusion process. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2012. Bd. 65. S. 16—19.
 22. Fan Z.X., Song B.Y., Yun X.B., Mohanraj J., Barton D.C. An analysis of the contact stress distribution at the surface of the tooling during the Conform process: Proc. Institution of Mechanical Engineers. Pt. E. *J. Process Mechan. Eng.* Vol. 223 (4). P. 243—250.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ АМОРФНЫХ ЛЕНТ СПЛАВА $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$

© 2018 г. А.Г. Игревская, А.И. Базлов, Н.Ю. Табачкова, Д.В. Лузгин, В.С. Золоторевский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

WPI-AIMR, Университет Тохоку, Япония

Статья поступила в редакцию 03.04.18 г., доработана 10.05.18 г., подписана в печать 14.05.18 г.

Металлические стекла на основе алюминия являются новым перспективным семейством материалов. Однако влияние термической обработки на структуру и свойства аморфных сплавов системы Al–Y–Ni–Co до сих пор широко не изучено. В настоящей работе методом закалки на вращающемся медном диске получены аморфные ленты сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$. Исследовано влияние отжига в вакууме при температурах от 100 до 500 °С в течение 30 мин на структуру и твердость данных лент. Для изучения изменений, происходящих в их структуре после термической обработки, использовались методы просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для исследования влияния отжига на механические свойства лент была измерена микротвердость по Виккерсу. На основании полученных результатов сделаны выводы об изменении твердости в зависимости от структуры лент сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$. Установлено, что с повышением температуры их микротвердость увеличивается, достигая максимального значения 575 ± 7 HV после отжига при 350 °С, затем она снижается при дальнейшем повышении температуры термообработки. Показано, что после отжига при $t \leq 250$ °С в течение 30 мин ленты сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ остаются полностью аморфными: в структуре отсутствуют кристаллические фазы. Резкое увеличение твердости после отжига при 350 °С связано с образованием в аморфной матрице нанокристаллов алюминиевого твердого раствора размером 10–30 нм, окруженных остаточной аморфной матрицей, а дальнейшее ее снижение обусловлено увеличением размера этих кристаллов и появлением в структуре интерметаллидов Al_3Y и $Al_{19}Ni_5Y_3$.

Ключевые слова: аморфные сплавы, металлические стекла, алюминий, отжиг, микротвердость.

Игревская А.Г. – аспирант кафедры металловедения цветных металлов (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: i.fyz@mail.ru.

Базлов А.И. – учебный мастер кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: bazlov@misis.ru.

Табачкова Н.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС». E-mail: ntabachkova@gmail.com.

Лузгин Д.В. – докт. техн. наук, профессор Университета Тохоку (2-1-1 Катахира, Аоба-ку, Сендай, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Золоторевский В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры МЦМ НИТУ «МИСиС». E-mail: zolotor@misis.ru.

Для цитирования: Игревская А.Г., Базлов А.И., Табачкова Н.Ю., Лузгин Д.В., Золоторевский В.С. Влияние отжига при различных температурах на структуру и твердость аморфных лент сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-60-67.

Igrevskaia A.G., Bazlov A.I., Tabachkova N.Yu., Louzguine D.V., Zolotarevskiy V.S.

Effect of annealing at different temperatures on the structure and hardness of $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ alloy amorphous strips

Aluminum-based metallic glasses are the new promising family of materials. However, the effect of heat treatment on the structure and properties of Al–Y–Ni–Co amorphous alloys has not been widely studied so far. In this paper, $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ amorphous alloy strips were obtained by hardening on a rotary copper wheel. The effect of vacuum annealing at temperatures ranging from 100 to 500 °C for 30 minutes on the structure and hardness of these strips was investigated. Transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and differential scanning calorimetry were used to study changes in the structure of strips after heat treatment. Vickers microhardness was measured to investigate the effect of annealing on the mechanical properties of strips. The results obtained allowed for the conclusions made about changes in hardness depending on the $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ alloy strip structure. It was found that as the temperature rises, strip microhardness increases reaching a maximum value of 575 ± 7 HV after annealing at 350 °C, then it decreases with a further increase in the annealing temperature. It was shown that the $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ alloy strips remain completely amorphous and no crystalline phases are detected in their structures after annealing at temperatures up to 250 °C for 30 minutes. A sharp increase

in hardness after annealing at 350 °C is associated with 10–30 nm nanocrystals of an aluminum solid solution formed in the amorphous matrix and surrounded by a residual amorphous matrix, while further hardness decrease is associated with the increasing sizes of these crystals and Al_3Y and $\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ intermetallics formed in the structure.

Keywords: amorphous alloys, metallic glasses, aluminum, annealing, microhardness.

Igrevskaia A.G. – Postgraduate, Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky av., 4). E-mail: i.fyz@mail.ru.

Bazlov A.I. – Master, Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: bazlov@misis.ru.

Tabachkova N.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department «Materials science of semiconductors and dielectrics», NUST «MISIS». E-mail: ntabachkova@gmail.com.

Louzguine D.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-Ku, Sendai, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

Zolotarevskiy V.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department «Physical metallurgy of non-ferrous metals», NUST «MISIS». E-mail: zolotor@misis.ru.

Citation: *Igrevskaia A.G., Bazlov A.I., Tabachkova N.Yu., Louzguine D.V., Zolotarevskiy V.S. Vliyanie otzhiga pri razlichnykh temperaturakh na strukturu i tverdosť amorfnykh lent splava $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2018. No. 4. P. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-60-67.*

Введение

Металлические стекла (МС) были открыты более 50 лет назад [1]. Первым образцом с аморфной структурой был сплав эвтектического состава Au—Si [2]. Впоследствии МС были получены для широкого спектра составов металлических сплавов на основе самых различных металлов — от магния и кальция до циркония и палладия и многих других [3, 4]. Металлические стекла на основе алюминия являются новым перспективным семейством материалов с низкой плотностью и высокой удельной прочностью. Аморфная структура формируется в широком диапазоне составов двойных Al—РЗМ (РЗМ — редкоземельный металл) [5–10], тройных Al—РЗМ—ПМ (ПМ — переходный металл) [11–17] и четверных систем [18], получаемых методом спиннингования [19–22].

В последующие годы было проведено множество исследований металлических стекол, посвященных их структуре и свойствам, в особенности изменениям, происходящим при различных термической и деформационной обработках. В подавляющем большинстве случаев кристаллизация аморфных алюминиевых сплавов происходит в результате термической обработки или в ходе пластической деформации. В первом случае это может быть нагрев до определенной температуры или изотермический отжиг [23–26], а во втором — холодная прокатка [28]. Сплавы на основе алюминия после такой обработки могут иметь нанокристаллическую структуру и обладать уникальным комплексом свойств, что делает их перспективными материалами с прикладной точки зрения.

Кристаллизацию объемных металлических стекол можно использовать как способ производства двухфазных материалов [29–31]. Кристаллы действуют как сильные барьеры для распространения полос сдвиговой деформации, способствуя их ветвлению и формированию нескольких групп сдвигообразования, увеличивая тем самым пластичность и предотвращая преждевременное хрупкое разрушение [32]. Например, в некоторых сплавах на основе алюминия с переходными металлами и небольшим содержанием РЗМ при сохранении хорошей пластичности предел текучести достигает 1,5 ГПа [32, 33].

Наноконструктивная структура в этих сплавах, получаемая методом контролируемой частичной кристаллизации аморфной фазы, является в абсолютном большинстве случаев двухфазной и состоит из нанокристаллов Al и окружающей их остаточной аморфной матрицы [34]. Объемная доля и средний размер нанокристаллов Al составляют около 20–40 % и 10–40 нм соответственно [26, 34–39].

Авторами [34] было проведено исследование влияния отжига на аморфный сплав состава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6,1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10,9}$. Его структура после окончания первой стадии кристаллизации состоит из двух фаз — нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы. В процессе первичной кристаллизации возрастают количество и размеры нанокристаллов (до 25–30 нм), т.е. процесс нанокристаллизации происходит по механизму зарождения и роста [40].

В работе [41] показано, что микротвердость аморфных сплавов при формировании нанокристаллов алюминия увеличивается. Это может быть связано с тем, что при образовании нанокристаллов алюминия в структуре матрица также изменяет свой состав, так как происходит ее обеднение алюминием. Авторами изотермический отжиг был использован для повышения механических свойств аморфного сплава $Al_{85}Ni_9Er_6$. Его твердость в исходном состоянии составляла 3,55 ГПа, а после отжига в течение 60 и 90 мин это значение увеличивалось до 5,7 и 5,55 ГПа соответственно. Появление Al-нанокристаллов приводит к упрочнению. Во время отжига их размер, в отличие от количества, изменяется несильно. Ученые предположили, что механические свойства металлических стекол на основе алюминия в большей степени зависят от количества кристаллов, чем от их размера [41].

На сегодняшний день недостаточно сведений об изменении структуры и свойств аморфных лент на основе алюминия после отжига в широком диапазоне температур. Данная работа посвящена именно этому вопросу.

Методика экспериментов

Приготовление сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ осуществляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере аргона (давление 10–3 Па) путем сплавления алюминия и иттрия (чистотой 99,99 %), никеля (99,9 %) и кобальта (99,98 %). Ленты толщиной 30 мкм получали в результате быстрого охлаждения расплава на вращающемся со скоростью 42 м/с (тангенциальная скорость поверхности) медном диске.

Структуру образцов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии в монохроматическом $CuK\alpha$ -излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для ПЭМ готовили методом ионного утонения.

Термическую обработку образцов сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ проводили при различных температурах с временем выдержки 30 мин в вакууме под давлением 10^{-3} Па. Для определения температуры и теплового потока использовали калориметр Setaram Labsys. Измерения проводили в атмосфере аргона с использованием термопар E-типа (хромель—константан) и S-типа (платина—платина—

родий). Микротвердость лент измеряли на микротвердометре марки Wilson & Wolpert 402 MVD с использованием нагрузки, равной 245 мН.

Результаты экспериментов

Согласно данным, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1), микроструктура ленты в литом состоянии была полностью однородна, что подтверждает образование аморфной фазы в ходе литья. Также об этом свидетельствуют широкий диффузный пик и отсутствие острых кристаллических пиков на рентгеновской дифрактограмме (рис. 2, кр. 1).

Исследования ленты в литом состоянии, проведенные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), показали (рис. 3), что кристаллизация сплава проходит в 3 этапа. Из рисунка видно, что температура стеклования $T_g = 260$ °С, а температура кристаллизации $T_x = 286$ °С. Исходя из результатов ДСК были выбраны температуры отжига, значения которых были выше и ниже величины T_g , для того чтобы сплав после термообработки имел различную структуру.

По результатам рентгеноструктурного анализа лент после отжига в течение 30 мин при различных температурах (см. рис. 2) установлено следующее. При температурах отжига вплоть до 250 °С структура сплава остается полностью аморфной, а при 300 и 350 °С она представляет собой твердый раствор алюминия (Al) с небольшим количеством ин-

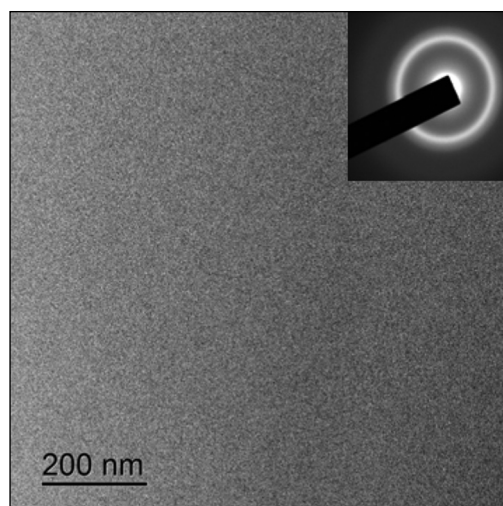


Рис. 1. Микроструктура сплава в литом состоянии, полученного с помощью ПЭМ (светлое поле) Вставка – дифракционная картина выбранной области

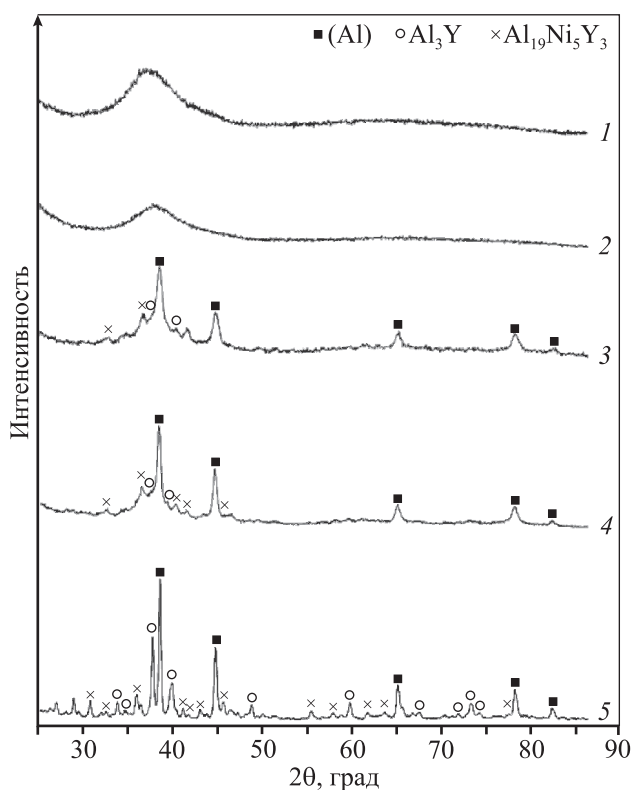


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Al}_5\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в исходном состоянии (1) и после отжига при температурах 250 °C (2), 300 °C (3), 350 °C (4) и 450 °C (5)

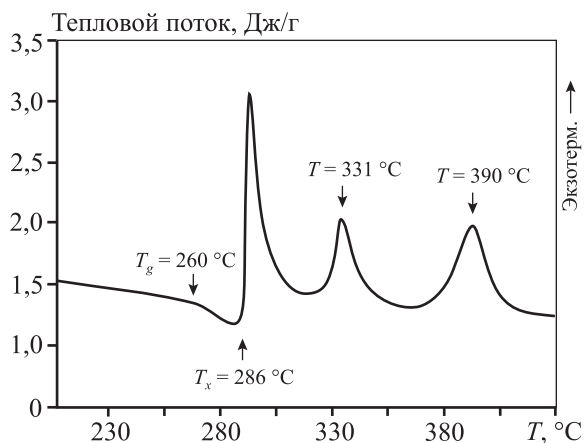


Рис. 3. Кривая ДСК для сплава $\text{Al}_5\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, полученная при скорости нагрева 0,33 °C/с

терметаллидных фаз Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$. Отжиг при $T = 450$ °C приводит к увеличению размеров кристаллов твердого раствора алюминия, а также выделению большого количества интерметаллидов Al_3Y и $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$.

Структура сплава после отжига при $T = 350$ °C представляет собой наночастицы алюминиевого твердого раствора, окруженные остаточной амор-

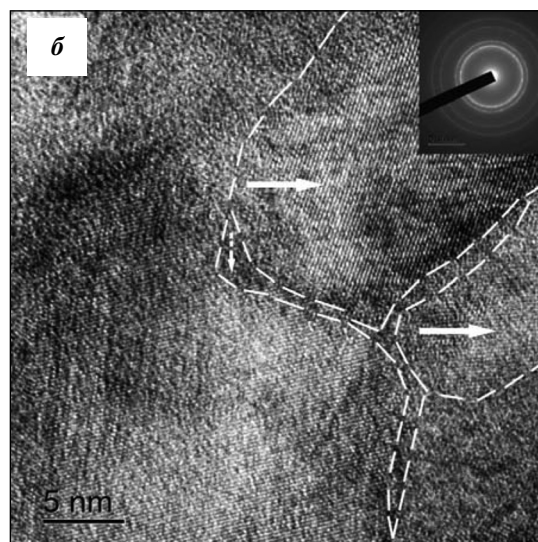
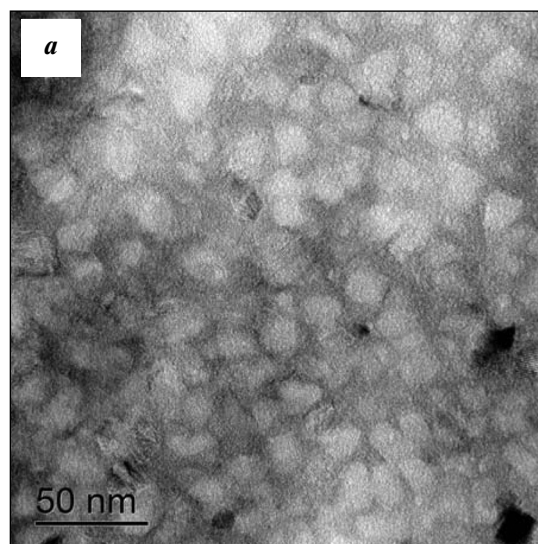


Рис. 4. Микроструктура образцов после отжига при 350 °C (ПЭМ)

б – ПЭМ высокого разрешения
Аморфная матрица выделена штриховыми линиями, частицы α -Al – стрелками

фной матрицей (рис. 4). В ней не прослеживается четкая структура атомных рядов, что наблюдается в кристаллических частицах. Также в структуре сплава присутствует небольшое количество частиц интерметаллидов, однако их форма и размер ($d_{cp} = 14 \pm 3$ нм) не отличаются от наночастиц алюминиевого твердого раствора. Размер частиц определялся методом случайных секущих. С помощью программы Excel было построено распределение частиц по размерам и описано функцией Гаусса (рис. 5).

На рис. 6 представлена структура сплава после отжига при $T = 450$ °C, которая представляет собой

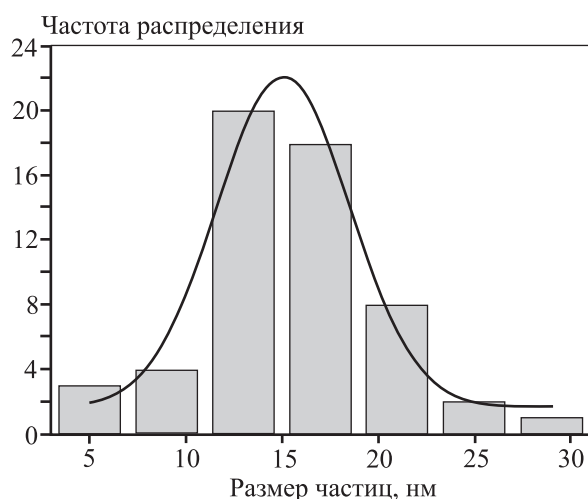


Рис. 5. Количественное распределение частиц алюминия по размерам

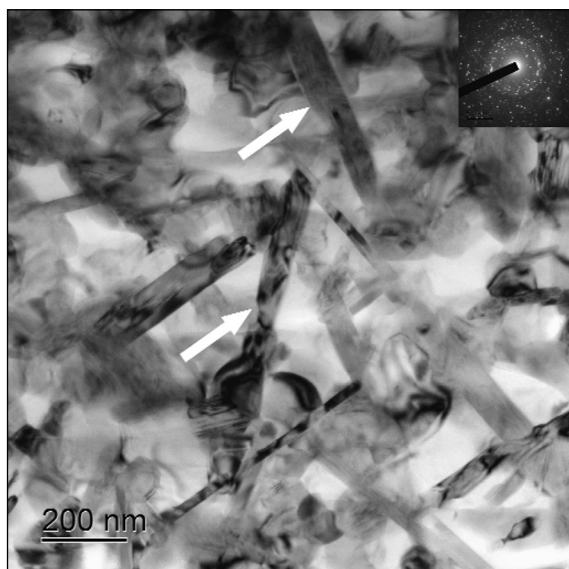


Рис. 6. Микроструктура лент после отжига при 450 °С (ПЭМ)

Стрелками обозначены частицы интерметаллидов
Вставка – дифракционная картина выбранной области

смесь кристаллов твердого раствора алюминия с иглообразными частицами интерметаллидов. При этом остаточная аморфная матрица полностью отсутствует. Стоит отметить повышение объемной доли интерметаллидов по сравнению с низкотемпературным отжигом, а также увеличение размеров нанокристаллов α -Al.

На рис. 7 представлена зависимость микротвердости сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ от температуры отжига в течение 30 мин. Отжиг при $T = 100$ и 200 °С оказывает слабое влияние на этот показатель: значение HV составляет 370 ± 5 . Выдержка в течение

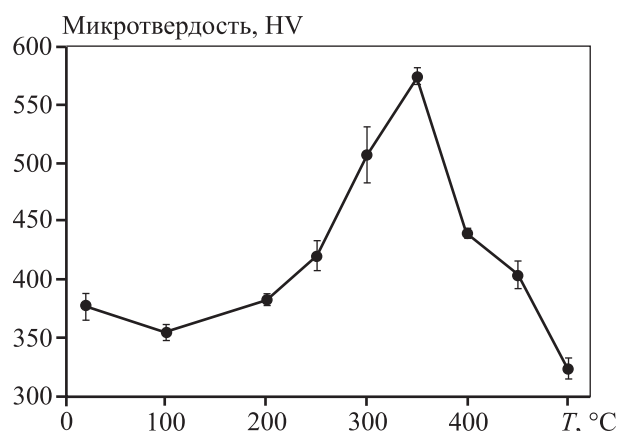


Рис. 7. Микротвердость образцов после отжига при различных температурах

30 мин при $T = 250$ °С приводит к увеличению микротвердости до 420 ± 13 HV. При повышении температуры отжига наблюдается значительный рост этого показателя, который достигает максимума (575 ± 7 HV) при 350 °С. При дальнейшем повышении величины T вплоть до 500 °С микротвердость снижается до значений ниже, чем в исходном состоянии.

Обсуждение результатов

Кристаллизация сплава $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ происходит в 3 стадии. На первой — кристаллизуется твердый раствор алюминия из аморфной матрицы, после чего в структуре сплава остается часть аморфной матрицы, с кристаллизацией которой, скорее всего, и связан второй экзотермический пик на кривой ДСК (см. рис. 3). При этом, судя по данным РФА, структура сплава не претерпевает серьезных изменений, лишь несколько укрупняются нанокристаллы твердого раствора алюминия. Третий этап кристаллизации связан с активным выделением и укрупнением частиц интерметаллидов Al_3Y и $Al_{19}Ni_5Y_3$. При этом происходит постоянный рост нанокристаллов алюминия, что объясняется стремлением сплава к состоянию с меньшей свободной энергией за счет снижения удельной границы зерен. Аналогичный процесс кристаллизации данного сплава наблюдали в колонне ПЭМ [42].

Стабильность остаточной аморфной матрицы вплоть до температуры ~ 330 °С можно объяснить следующим образом. В процессе первичной кристаллизации твердого раствора аморфная матрица обедняется алюминием и представляет собой об-

ласти, богатые такими стеклообразующими элементами, как Ni, Co и Y, что обуславливает изменение ее характеристических температур (T_g и T_x).

Отжиг сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ при $T = 100^\circ\text{C}$ приводит к незначительному снижению микротвердости, а при $T \sim 250^\circ\text{C}$ она повышается (см. рис. 7). Это может быть связано с прохождением структурной релаксации сплава [42, 44]. Отжиг при температуре, близкой к температуре расстеклования (обычно на $20\text{--}50^\circ\text{C}$ ниже ее), инициирует уменьшение свободного объема в материале, тем самым затрудняя движение полос сдвига и, соответственно, деформацию сплава. Следует заметить, что ленты при этом остаются полностью аморфными. После отжига при температурах до 250°C они не охрупчиваются и сгибаются под углом 180° без разрушения.

Появление нанокристаллов алюминия после отжига при $T = 300$ и 350°C обуславливает дальнейший значительный рост твердости. Подобный эффект наблюдался в работе [44]. Выделяющийся наноразмерный твердый раствор алюминия, несмотря на то, что $\alpha\text{-Al}$ мягче, чем исходная аморфная матрица, повышает твердость исходного сплава за счет своих размеров.

Ленты после отжига при температурах выше 350°C были хрупкими, несмотря на то, что их структура в основном состоит из твердого раствора на основе алюминия. Однако его нанометровый размер затрудняет образование дислокаций внутри зерна, что, в свою очередь, препятствует появлению пластичности. К охрупчиванию также приводит формирование интерметаллидов по границам зерен алюминиевого твердого раствора.

Дальнейшее повышение температуры отжига негативно сказывается на микротвердости сплава: ее значения резко снижаются и при $T = 500^\circ\text{C}$ они ниже, чем в исходном состоянии. Это можно объяснить ростом кристаллов алюминиевого твердого раствора, в данном случае — практически чистого алюминия (поскольку легирующие элементы в нем не растворимы), и он перестает быть наноразмерным, что значительно облегчает пластическую деформацию материала. Однако микротвердость сплава остается на довольно высоком уровне по сравнению с традиционными алюминиевыми материалами, что связано с увеличенной объемной долей интерметаллидов в структуре после отжига при высоких температурах. Это обстоятельство также является одной из причин хрупкости сплава после отжига.

Несколько необычным представляется процесс кристаллизации исследуемого материала. В ходе первичной кристаллизации твердого раствора алюминия формируется остаточная аморфная матрица, отличающаяся по составу от исходной, так как происходит ее обеднение алюминием. При этом выделяющийся твердый раствор алюминия представляет собой практически чистый Al, так как Ni, Co и Y в нем почти не растворимы. В связи с этим остаточная аморфная матрица сохраняется вплоть до очень высокой температуры (до 350°C), а интенсивная кристаллизация и рост интерметаллидов начинаются при еще более высоких ее значениях.

Выводы

1. Проанализировано изменение структуры и свойств сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ в зависимости от температуры отжига. Кристаллизация сплава проходит в 3 стадии: после первой и второй — структура сплава идентична и представляет собой наноразмерные кристаллы твердого раствора алюминия, окруженные остаточной аморфной матрицей, отличающейся высокой термической стабильностью; третья стадия связана с появлением в структуре большого количества интерметаллидов.

2. Высокая термическая стабильность остаточной аморфной матрицы обусловлена обеднением ее состава алюминием при первичной кристаллизации твердого раствора алюминия, и она сохраняется в сплаве вплоть до температур выше 350°C .

3. Микротвердость сплава $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ увеличивается с повышением температуры отжига, достигая максимума 575 ± 7 HV при $T = 350^\circ\text{C}$, что связано с образованием в структуре нанокристаллов алюминиевого твердого раствора ($d_{\text{ср}} = 10 \pm 20$ нм), окруженных остаточной аморфной матрицей. При дальнейшем увеличении температуры отжига микротвердость снижается до значений даже меньших, чем в литом состоянии.

Исследование выполнено при поддержке программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (№ K2-2014-013 и № K2-2017-089)

и Российского научного фонда (грант 18-52-53027).

Литература/References

1. Klement W., Willens R.H., Duwez P. Non-crystalline structures in solidified gold-silicon alloys. *Nature*. 1960. Vol. 187. P. 869—870.

2. Лузгин Д.В., Иноуэ А. Получение и нанокристаллизация металлических стекол. Ч. 1. *Материаловедение*. 2008. No. 11. С. 41—50; Louzguine D.V., Inoue A. Poluchenie i nanokristallizatsiya metallicheskih stekol [Production and nanocrystallization of metallic glasses]. *Materialovedenie*. 2008. Vol. 11. P. 41—50.
3. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. Boca Raton: CRC Press., 2010.
4. Лузгин Д.В., Польшкин В.И. Объемные металлические стекла: получение, структура, структурные изменения при нагреве. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 6. С. 43—52; Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Ob'emye metallicheskie stekla: poluchenie, struktura, strukturnye izmeneniya pri nagreve [Bulk metallic glasses: fabrication, structure and structural changes under heating]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. Vol. 6. P. 43—52.
5. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. New amorphous Al—Y, Al—La and Al—Ce alloys prepared by melt spinning. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 27. P. 736—739.
6. He Y., Poon S.J., Shiflet G.J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum. *Science*. 1988. Vol. 241. P. 1640—1642.
7. Uporov S.A., Uporova N.S., Bykov V.A., Kulikova T.V., Pryanichnikov S.V. Effect of replacing RE and TM on magnetic properties and thermal stability of some Al—Ni-based amorphous alloys. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. P. 310—313.
8. Bacewicz R., Antonowicz J. XAFS study of amorphous Al—RE alloys. *Scripta Mater.* 2006. Vol. 56. P. 1187—1191.
9. Pershina E., Matveev D., Abrosimova G., Aronin A. Formation of nanocrystals in an amorphous Al₉₀Y₁₀ alloy. *Mater. Charact.* 2017. Vol. 133. P. 87—93.
10. Baoan Sun, Xiufang Bian, Jing Hu, Tan Mao, Yane Zhang. Fragility of superheated melts in Al—RE (Ce, Nd, Pr) alloy system. *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 820—823.
11. Ram S. Maurya, Tapas Laha. Effect of rare earth and transition metal elements on the glass forming ability of mechanical alloyed Al—TM—RE based amorphous alloys. *J. Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1118—1124.
12. Abrosimova G., Aronin A., Budcheko A. Amorphous phase decomposition in Al—Ni—RE system alloys. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 139. P. 194—196.
13. Huang Z.H., Li J.F., Rao Q.L., Zhou Y.H. Primary crystallization of Al—Ni—RE amorphous alloys with different type and content of RE. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 489. P. 380—388.
14. Wang S.H., Bian X.F. Effect of Si and Co on the crystallization of Al—Ni—RE amorphous alloys. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 453. P. 127—130.
15. Nianchu Wu, Jingbao Lian, Rui Wang, Ronghua Li, Wei Liu. Effect on element type on glass forming ability of Al—TM—RE ternary metallic glasses using electron structure guiding. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 723. P. 123—128.
16. Rizzi P., Batezatti L. Microhardness and devitrification studies of Al—TM—RE alloys. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 434. P. 36—39.
17. Rizzi P., Baricco M., Borace S., Batezatti L. Phase selection in Al—TM—RE alloys: nanocrystalline Al versus intermetallics. *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. Vol. 304-306. P. 574—578.
18. Inoue A., Kimura H.M. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminium-based system. *J. Light Met.* 2001. Vol. 1. P. 31—41.
19. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. New amorphous alloys with good ductility in Al—Y—M and Al—La—M (M=Fe, Co, Ni or Cu) systems. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 27. P. 280—282.
20. Shihlet G.J., He Y., Poon S.J. Mechanical properties of a new class of metallic glasses based on aluminum. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. P. 6863—6865.
21. He Y., Poon S.J., Shiflet G.J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum. *Science*. 1988. Vol. 241. P. 1640—1642.
22. Ma C.S., Zhang J., Chang X.C., Hou W.L., Wang J.Q. Electronegativity difference as a factor for evaluating the thermal stability of Al-rich metallic glasses. *Phil. Mag. Lett.* 2008. Vol. 88. P. 917—924.
23. Kim Y.H., Inoue A., Masumoto T. Ultrahigh mechanical strengths of Al₈₈Y₂Ni_{10-x}M_x (M = Mn, Fe or Co) amorphous alloys containing nanoscale fcc-Al particles. *Mater. Trans.* 1991. Vol. 32. P. 599—608.
24. Wang J. Q., H.W. Zhang, Gu X.J., Lu K., Sommer F., Mittemeijer E.J. Identification of nanocrystal nucleation and growth in Al₈₅Ni₅Y₈Co₂ metallic glass with quenched-in nuclei. *Appl. Phys.* 2002. Vol. 80. P. 3319—3321.
25. He Y., Poon J.F., Shiflet G.Y. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses. *Acta Metall. Mater.* 1995. Vol. 43. P. 83—91.
26. Setywan A.D., Louzguine D.V., Sasamori K., Kimura H.M., Ranganathan S., Inoue A. Phase composition and transformation behavior of rapidly solidified Al—Ni—Fe alloys in α -Al decagonal phase region. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 399. P. 132—138.
27. Louzguine D.V., Inoue A. Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature. *J. Non-Cryst. Sol.* 2002. Vol. 311. P. 281.
28. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Comparative study of the effect of cold rolling on the structure of Al—RE—Ni—Co (RE = rare-earth metals) amorphous and glassy alloys. *J. Non-Cryst. Sol.* 2006. Vol. 352. P. 3903—3909.

29. Inoue A., Zhang T., Chen M.W., Sakurai T., Saida J., Mat-sushita M. Ductile quasicrystalline alloys. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76. P. 967—969.
30. Kaloshkin S.D., Tomilin I.A. The crystallization kinetics of amorphous alloys. *Thermochim. Acta.* 1996. Vol. 280. P. 303—317.
31. Лузгин Д.В. Аморфные и нанокристаллические материалы на основе алюминия. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2011. No. 10. С. 12—17; Louzguine D.V. Amorfnye i nanokristallicheskie materialy na osnove alyuminiya [Amorphous and nanocrystalline materials based on aluminum]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2011. Vol. 10. P. 12—17.
32. Лузгин Д.В., Полькин В.И. Свойства объемных металлических стекол. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2016. No. 6. С. 71—85.; Louzguine D.V., Pol'kin V.I. Svoistva ob'emnykh metallicheskikh stekol [Properties of bulk metallic glasses]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2016. No. 6. P. 71—85.
33. Kim Y.H., Inoue A., Masumoto T. Ultrahigh tensile strength of $\text{Al}_{88}\text{Y}_2\text{Ni}_9\text{M}_1$ (M = Mn or Fe) amorphous alloys containing finely dispersed fcc-Al particles. *Mater. Trans.* 1991. Vol. 31. P. 747—749.
34. Kim W., Oh H.S., Park E.S. Manipulation of thermal and mechanical stability by addition of multiple equiatomic rare-earth elements in Al—TM—RE metallic glasses. *Intermetallics.* 2017. Vol. 91. P. 8—15.
35. Абросимова Г., Аронин А., Баркалов О. Структурные превращения в аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6,1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10,9}$ при многократной прокатке. *Физика твердого тела.* 2011. Т. 53. No. 2. С. 215—220; Abrosimova G., Aronin A., Barkalov O. Strukturnye prevrashcheniya v amorfnoy splave $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6,1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10,9}$ pri mnogokratnoi prokatke [Structural transformations in amorphous alloy $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{6,1}\text{Co}_2\text{Gd}_6\text{Si}_{10,9}$ at multiple rolling]. *Fizika tverdogo tela.* 2011. Vol. 53. No. 2. P. 215—220.
36. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Тонкая структура ГЦК-нанокристаллов в сплавах на основе Al и Ni. *Физика твердого тела.* 2002. Т. 44. No. 6. С. 961—966; Abrosimova G.E., Aronin A.S. Tonkaya struktura GTsK-nanokristallov v splavakh na osnove Al i Ni [Structure of fcc-nanocrystals in Al and Ni-based alloys]. *Fizika tverdogo tela.* 2002. Vol. 44. No. 6. P. 961—966.
37. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Kir'yanov Yu. V. Formation and structure of nanocrystals in an $\text{Al}_{86}\text{Ni}_{11}\text{Yb}_3$ alloy. *Phys. Solid State.* 2001. Vol. 43. No. 11. P. 2003—2011.
38. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. Влияние концентрации редкоземельного компонента на параметры наноструктуры в сплавах на основе алюминия. *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. No. 9. С. 1665—1672; Abrosimova G.E., Aronin A.S. Vliyanie kontsentratsii redkozemel'nogo komponenta na parametry nanostrukturny v splavakh na osnove alyuminiya [Influence of rare-earth component concentration on parameters of nanostructure in aluminum-based alloys]. *Fizika tverdogo tela.* 2009. Vol. 51. No. 9. P. 1665—1672.
39. Tkatch V.I., Rassolov S.G., Popov V.V., Maksimov V.V., Maslov V.V., Nosenko V.K., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Rybchenko O.G. Complex crystallization mode of amorphous/nanocrystalline composite $\text{Al}_{86}\text{Ni}_2\text{Co}_{5,8}\text{Gd}_{5,7}\text{Si}_{0,5}$. *J. Non-Cryst. Sol.* 2011. Vol. 357. P. 1628—1631.
40. Greer A.L. Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties. *Mater. Sci. Eng.* 2001. Vol. 304. P. 68—72.
41. Jiaming Yin, Hongnian Cai, Xingwang Cheng, Hongmei Zhang, Xinqiang Zhang, Ziqi Xu. Enhanced mechanical properties due to nanocrystallization by isothermal annealing in $\text{Al}_{85}\text{Ni}_9\text{Er}_6$ glassy alloy. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 695. P. 3048—3053.
42. Bazlov A.I., Tabachkova N. Yu., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. Unusual crystallization of $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates. *Intermetallics.* 2018. Vol. 94. P. 192—199.
43. Абросимова Г.Е. Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2012; Abrosimova G.E. Evolyutsiya struktury metallicheskikh stekol pri vneshnikh vozdeistviyakh [Evolution of the structure of metallic glasses under external influences]: Abstr. Diss. ... Dr. Sci. (Phys.-Math.). Chernogolovka: IFTT RAN, 2012.
44. Abrosimova G. E., Aronin A. S., Barkalov O. I., Dement'eva M. Formation of the nanostructure in amorphous alloys of the Al—Ni—Y system. *Phys. Sol. State.* 2013. Vol. 55. P. 1773—1778.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ БРОНЗ, АРМИРОВАННЫХ СТАЛЬНЫМИ ДЕНДРИТАМИ

© 2018 г. **Б.А. Потехин, А.С. Христолюбов, А.Ю. Жилияков**

Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ), г. Екатеринбург

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

Статья поступила в редакцию 20.09.17 г., доработана 13.11.17 г., подписана в печать 20.11.17 г.

Исследована группа композитных бронз БрЖНКА 9-4-1-1, БрЖНА 12-7-1 и др., в которых хрупкие интерметаллиды типа Cu_3Sn «заменены» на стальные дендриты. Изучен массоперенос Fe, Ni, Co, Al между матрицей и дендритами в этих композитах. Дисперсность дендритов в зависимости от способов производства указанных сплавов может быть повышена в 10 раз, например при вакуумном способе литья. Механические свойства образцов типа БрЖНКА ($\sigma_b = 372$ МПа, $\delta = 25$ %, $\psi = 42$ %) по сравнению с прототипом БрО10 выше: твердость σ_b – на 50 %, пластичность δ и ψ – в 4–5 раз, износостойкость – на порядок, а коэффициент трения ниже на 20–30 %. Установлен факт существенного влияния дисперсности дендритной компоненты на интенсивность изнашивания бронзы типа БрЖНА. Так, при поперечном сечении дендритов 1 и 10 мкм интенсивность изнашивания составляет 0,002 и 0,025 соответственно, что на порядок ниже, а коэффициент трения при этом не изменяется, т.е. не зависит от дисперсности дендритов. Весь комплекс механических, технологических и служебных свойств позволяет считать обоснованным и перспективным полупромышленное апробирование нового класса композитных бронз типа БрЖНКА, армированных дендритами из мартенситно-старееющей стали H12K7Ю, для узлов трения–скольжения.

Ключевые слова: бронза, дендрит, дисперсионное твердение, интерметаллид, твердый раствор, коэффициент трения, механические свойства.

Потехин Б.А. – докт. техн. наук., профессор кафедры технологии металлов УГЛТУ (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 36). E-mail: pba-nn@yandex.ru.

Христолюбов А.С. – вед. инженер кафедры технологии металлов УГЛТУ. E-mail: alexander-ural@mail.ru.

Жилияков А.Ю. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры термообработки и физики металлов УрФУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28). E-mail: a.y.zhilyakov@urfu.ru.

Для цитирования: Потехин Б.А., Христолюбов А.С., Жилияков А.Ю. Создание композитных бронз, армированных стальными дендритами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 68–76.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-68-76.

Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu.

Creation of composite bronzes reinforced by steel dendrites

The paper studies the group of composite bronzes, BrFNCA 9-4-1-1, BrFNA 12-7-1 and others where brittle Cu_3Sn intermetallics are «replaced» by steel dendrites. The mass transfer of Fe, Ni, Co, Al between the matrix and dendrites in these bronzes is investigated. Dendrite dispersion depending on the methods used to produce these bronzes can be increased by a factor of 10, for example, in the vacuum casting process. The mechanical properties of BrFNCA samples ($\sigma_b = 372$ MPa, $\delta = 25$ %, $\psi = 42$ %) are higher as compared with the BrO10 prototype: by 50 % in terms of σ_b hardness, and by 4–5 times in terms of δ and ψ plasticity. The coefficient of friction is lower than that of BrO10 by 20–30 %, and wear resistance is higher by an order of magnitude. The fact of a significant effect of the dendritic component dispersion on the BrFNA bronze wear rate is found. Thus, the wear rate for 1 μm and 10 μm dendrite cross sections is 0,002 and 0,025, respectively, and the coefficient of friction remains unchanged, i.e. it does not depend on dendrite dispersion. The whole set of mechanical, processing and service properties makes it possible to consider that the semicommercial tests of this new class of BrFNCA composite bronzes reinforced with H12C7A maraging dendrites for sliding friction units are justified and promising.

Keywords: bronze, dendrite, dispersion hardening, intermetallic, solid solution, coefficient of friction, mechanical properties.

Potekhin B.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department «Metal technology», Ural State Forest Engineering University (USFEU) (620100, Russia, Ekaterinburg, Sibirskiy tr., 36). E-mail: pba-nn@yandex.ru.

Khristolyubov A.S. – Lead engineer, Department «Metal technology», USFEU. E-mail: alexander-ural@mail.ru.

Zhilyakov A.Y. – Cand. Sci. (Tech.), Lead engineer, Department «Heat treatment and physics of metals», Ural Federal University (620062, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 28). E-mail: a.y.zhilyakov@urfu.ru.

Citation: Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu. Sozdanie kompozitnykh bronz, armirovannykh stal'nymi dendritami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 4. P. 68–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-68-76.

Введение

Бронзы, предназначенные для использования в узлах трения—скольжения, например БрО10, имеют довольно низкие технологические свойства: не деформируются ни в горячем, ни в холодном состояниях, не свариваются, не наплавляются, что обусловлено присутствием в них хрупких интерметаллидов типа Cu_3Sn [1]. Ранее [2—4] были рассмотрены композитные бронзы марок БрЖНКА 9-4-1-1 и БрЖНКА 18-8-2-1, в которых хрупкие интерметаллиды «заменены» стальными дендритами из мартенситно-старееющей стали Н12К7Ю. Эти исследования выявили повышенный уровень механических свойств по сравнению с БрО10 и низкий коэффициент трения.

Экспериментальное обоснование целесообразности создания безоловянистых композитных бронз, армированных стальными дендритами, с повышенными трибологическими, технологическими и механическими характеристиками для применения в узлах трения—скольжения являлось целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Слитки экспериментальных сплавов массой до 3 кг были получены путем сплавления чистых шихтовых материалов в печи Таммана в восстановительной среде оксида углерода в алундовых тиглях. Слитки-стержни диаметром 7 мм были изготовлены из бронз, полученных путем вакуумного всасывания расплава в кварцевые трубки диаметром 7 мм, длиной 800 мм. Некоторые экспериментальные образцы подвергались ковке при температурах 20 и 700 °С с суммарным обжатием 50 %.

Таблица 1

Химический состав экспериментальных бронз

№ обр.	Марка	Содержание, мас.%					
		Fe	Ni	Co	Al	Sn	Cu
1	БрЖНКА 9-4-1-1	8,60	3,90	1,10	0,80	—	85,30
2	БрЖНКА 18-8-2-1	17,20	7,70	2,00	1,00	—	72,00
3	БрЖНКА 23-8-3-1	23,40	8,00	2,70	0,90	—	65,00
4	БрЖНА 12-7-1	12,88	5,98	—	1,04	—	78,96
5	БрЖНОА 12-7-2-1	11,30	6,96	—	0,79	2,13	78,65

Примечание. Суммарное содержание примесей (Mn, Si, S, P, C, Sn и др.) в каждом сплаве не превышало 0,5 %.

Термическая обработка объектов исследования проводилась в камерной печи SNOL 8.2/1100. Отклонение температуры от заданной не превышало ± 5 °С.

Количество дендритов в изучаемых образцах оценивалось по методике А.А. Глаголева [5] как площадь (S_d), наблюдаемую в плоскости шлифа. Локальный химический анализ выполнен на растровом электронном микроскопе Jeol JSM 6490-LV с приставкой для микроанализа Oxford Inca Dry Cool (разрешение 133 эВ). Общий химический состав определялся на площадках 1 мм². Полученные результаты трех измерений с различных участков усреднялись (табл. 1).

Механические характеристики сплавов определялись при растяжении стандартных 5-кратных образцов с диаметром рабочей части 5 мм при комнатной температуре на испытательном комплексе Instron 3382.

Коэффициент трения и интенсивность изнашивания оценивались на специальной установке, смонтированной на базе станка с ЧПУ. Испытание проводилось по схеме «диск — пальчиковые образцы» с непрерывной компьютерной фиксацией параметров процесса (давление, скорость скольжения, температура). В каждом эксперименте использовалось по 3 образца размером 6×6×12 мм; контртело — диск из стали ШХ15 (45 HRC). Методика испытаний подробно описана в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Железо и кобальт неограниченно растворимы в меди в жидком состоянии ($t > 1200$ °С) и мало растворимы в твердом. Их растворимость в меди при температуре 950 °С составляет соответственно 1,92

и 3,5 %, а при 600 °С — менее 0,05 % [7]. Это предопределяет образование тугоплавких фаз на основе Fe и Co в процессе кристаллизации и твердых растворов Cu—Ni—Al (матрица бронзы) — при более низких температурах [8—11]. Количество дендритов в исследованных сплавах линейно зависит от суммарного содержания в них Fe и Co (см. рис. 1 и табл. 1).

Строение бронз (обр. 1 и 3, табл. 1) представлено на рис. 2. Сформировавшиеся в процессе кристаллизации ($t < 1200$ °С) сплава выделения имеют характерное дендритное строение [12, 13]. В структуре образцов наблюдается Cu—Ni-матрица в виде прожилок и оболочек (рис. 2, *e*), которые дробят стальные дендриты на фрагменты, свободные от меди вследствие незначительной ($\leq 0,01$ %) ее раст-

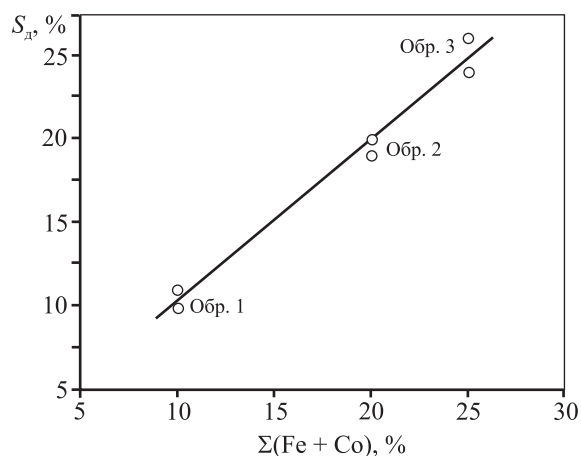


Рис. 1. Зависимость площади дендритов в композитных бронзах (см. табл. 1) от суммарного количества в них Fe и Co

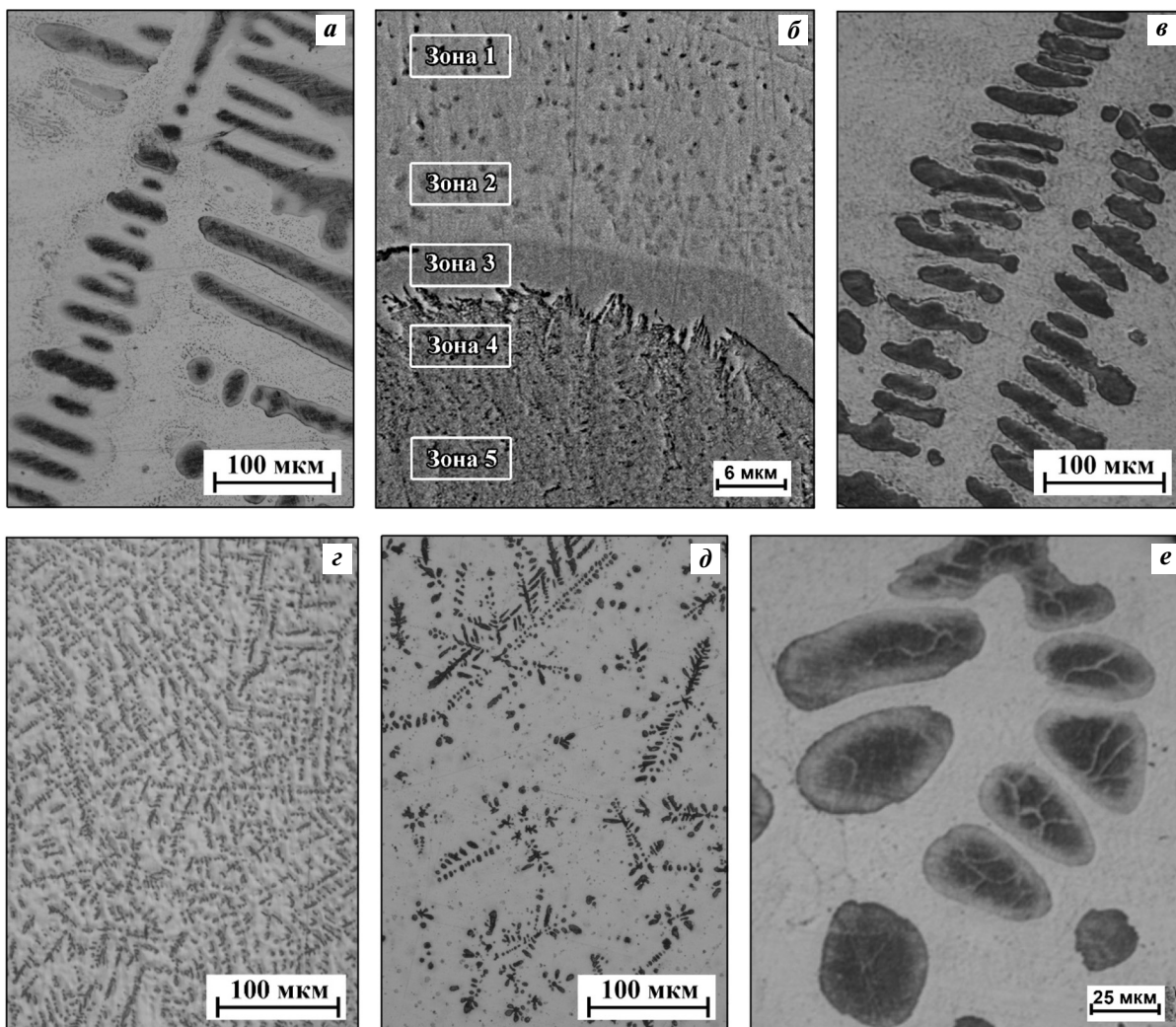


Рис. 2. Структуры композитных бронз БрЖНКА 9-4-1-1 (*a–d*) и БрЖНКА 23-8-3-1 (*e*)

a — обр. 1 в литом состоянии; *b* — обр. 1 после закалки (от 950 °С, 2 ч, вода); *e* — обр. 1 после холодной деформации 50 %; *c* — обр. 1 после вакуумного литья; *d* — обр. 1 после наплавки в среде аргона; *e* — обр. 3 в литом состоянии

Таблица 2

Межфазовое перераспределение легирующих элементов (мас.%) в бронзах при различной термической обработке слитка

№ обр.	Режим термообработки	Матрица								Дендрит				
		≥20 мкм от дендрита				≤10 мкм от дендрита				Fe	Ni	Co	Al	Cu
		Fe	Ni	Co	Al	Fe	Ni	Co	Al					
БрЖНКА 9-4-1-1														
1	Без ТО	1,1	1,6	—	0,9	5,3	4,4	0,7	1,0	62,5	10,5	7,5	0,6	18,8
	Закалка от 950 °С, 1 ч	2,5	2,6	—	0,9	18,2	5,7	2,0	0,8	61,2	12,3	7,5	0,8	18,2
	Закалка + старение 450 °С, 2 ч	1,9	1,7	—	0,7	5,5	4,5	0,7	0,9	62,2	11,2	7,5	0,6	18,4
БрЖНКА 18-8-2-1														
2	Без ТО	2,4	4,2	—	1,1	4,2	5,2	0,7	1,2	59,6	16,2	6,4	0,6	17,1
	Закалка от 950 °С, 1 ч	2,5	2,8	—	0,8	8,8	6,4	1,3	1,1	53,9	15,3	6,6	0,8	23,4
	Закалка + старение 450 °С, 2 ч	2,4	2,9	—	0,7	8,0	4,9	0,9	0,9	57,6	14,8	6,9	0,8	19,9
БрЖНА 12-7-1														
4	Без ТО	2,5	4,1	—	1,4	11,3	7,1	—	1,0	59,4	13,8	—	0,5	26,3
	Закалка от 950 °С, 1 ч	3,3	3,5	—	0,9	27,1	11,8	—	0,9	60,4	14,8	—	0,6	24,2
	Закалка + старение 450 °С, 2 ч	3,1	3,6	—	0,9	5,0	4,8	—	0,8	61,7	14,2	—	0,7	23,5

воримости в железе. По этой причине дендрит может иметь перлитоподобное или оболочковое строение.

В матрице присутствуют дисперсные (около 1 мкм) включения, близкие по составу к дендритам. Они образуются уже в твердом состоянии из матрицы из-за уменьшающейся растворимости железа и кобальта в меди в процессе охлаждения. В табл. 2 показана диффузия Fe, Ni, Al и Co в матрице по направлению к дендритам при $t = 950$ и 450 °С.

Нагрев опытных бронз (обр. 1, 2 и 4) до 950 °С в течение 1 ч и последующая закалка обуславливают изменение химического состава фаз — межфазовое перераспределение основных химических элементов (см. табл. 2). При этом объем (количество) дисперсных включений вблизи дендрита возрастает (см. рис. 2, б). Эти процессы аналогичны для всех исследованных составов. Например, для бронзы БрЖНКА 9-4-1-1 при $t = 950$ °С дисперсные Fe—Ni—Co-включения растворяются в Cu-матрице, далее железо и никель диффундирует к дендритам, обогащая матрицу вблизи дендрита, который при этом по суммарному содержанию Fe + Ni практически не изменяется (см. табл. 2, обр. 1).

При нагреве до 450 °С в течение 2 ч диффузия железа и никеля продолжается в направлении к дендритам, несмотря на незначительную растворимость Fe в Cu ($\leq 0,02$ %) [7, 14–17]. Далее они осаждаются на поверхность дендрита, формируя однородную оболочку (см. рис. 2, б). Это явление не встречается ни в сталях, ни в бронзах, но в исследованных композитных сплавах оно всегда имеет место. В слитках без термической обработки толщина оболочки не превышает 1 мкм, а в результате нагрева образца ее толщина (в плоскости шлифа) возрастает до 3 мкм и более (см. рис. 2, б). Химический состав оболочки и прилегающих к ней зон представлены в табл. 3.

Анализ строения оболочки при увеличениях до $3 \cdot 10^4$ крат не выявил в ней какой-либо структурной или химической неоднородности, а ее состав (зона 3, рис. 2, б) близок к составу первоначального дендрита (зоны 4 и 5). Процесс ее формирования можно представить себе как осаждение атомов Fe, Co, Ni или их групп из твердой медной матрицы на поверхность уже сформировавшихся при кристаллизации дендритов, т.е. оболочка — это однородный твердый раствор. Возможно, что медь формирует весьма дисперсные сегрегации,

Таблица 3
Химический состав дендрита и прилегающих к нему областей матрицы бронзы БрЖНКА 9-4-1-1, закаленной от 950 °С, 1 ч, в воде

№ зоны на рис. 2, б	Область	Содержание, мас. %				
		Fe	Ni	Co	Al	Cu
1	Матрица	5,9	5,9	0,5	1,1	86,6
2		13,0	8,0	1,4	1,3	76,4
3	Оболочка	50,4	17,3	6,4	0,8	25,0
4	Дендрит	53,3	16,9	6,2	0,7	22,8
5		57,2	14,3	7,0	0,7	20,8

но тогда их размер должен быть менее 60 нм, так как при большом увеличении ($3 \cdot 10^4$ крат) они не наблюдались.

Таким образом, можно полагать, что дендриты после закалки от 950 °С состоят из двух фаз — высоколегированной стали (70–80 %) и бронзы в виде тонких прослоек (20–30 %). Состав последних близок к прилегающей к дендриту матрице соответствующего сплава, а стальная часть дендрита, по нашим оценкам (см. табл. 2), содержит, мас. %:

12 Ni, 7 Co, 1 Al (обр. 1) и 15 Ni, 7 Co, 1 Al (обр. 2). Эта стальная компонента дендритов может быть идентифицирована как мартенситно-стареющая сталь [18, 19].

Также были рассмотрены бронзы типа БрЖНА 12-7-1 (обр. 4 в табл. 1), которые по морфологическим особенностям структуры, процессам перераспределения легирующих элементов в системе матрица—дендрит практически не отличаются от Со-содержащих [2–4], за исключением меньшей растворимости в матрице кобальта по сравнению с железом.

Механические свойства исследованных сплавов представлены в табл. 4. Прочностные свойства (σ_b) композитных бронз существенно выше, чем широко применяемых оловянистых бронз типа БрО10 и ее аналогов [1], при том что предел текучести мало зависит от их состава. Показатели пластичности (ψ , δ) этих бронз, особенно без термической обработки, в 3–4 раза выше, причем наиболее высокие ее значения наблюдаются в отливках без тепловых обработок.

Вакуумные отливки (обр. 4* и 5 в табл. 4) вследствие высокой скорости кристаллизации и охлаждения имеют дисперсность дендритов на порядок выше, чем при обычном литье или в слитках [20],

Таблица 4
Механические свойства экспериментальных бронз в зависимости от их состава и технологии обработки

№ обр.	Марка	Режим термообработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ψ , %	δ , %	δ_p , %
–	БрО10	Без ТО	170	215	10–14	3–10	–
1	БрЖНКА 9-4-1-1	Без ТО	153	372	42,0	25,0	14,1
		Закалка от 950 °С, 1 ч	148	311	37,8	26,2	18,3
		Старение при 450 °С, 2 ч	136	264	14,5	6,6	5,3
4	БрЖНА 12-7-1	Без ТО	170	364	42,8	38,2	20,3
		Закалка от 950 °С, 1 ч	147	300	–	66,9	34,2
		Старение при 450 °С, 2 ч	149	301	39,4	51,4	39,3
4*	БрЖНА 12-7-1	Вакуумное литье без ТО	220	295	38,5	16,0	6,4
		Старение при 450 °С, 2 ч	238	322	35,5	11,1	5,5
5	БрЖНОА 12-7-2-1	Вакуумное литье без ТО	208	220	18,4	6,7	4,1
		Старение при 450 °С, 2 ч	240	329	7,6	2,6	0,6

Примечание. Закалку вакуумных отливок (обр. 4* и 5) не проводили, так как высокая скорость их кристаллизации фактически обеспечивала закалку из жидкого состояния.

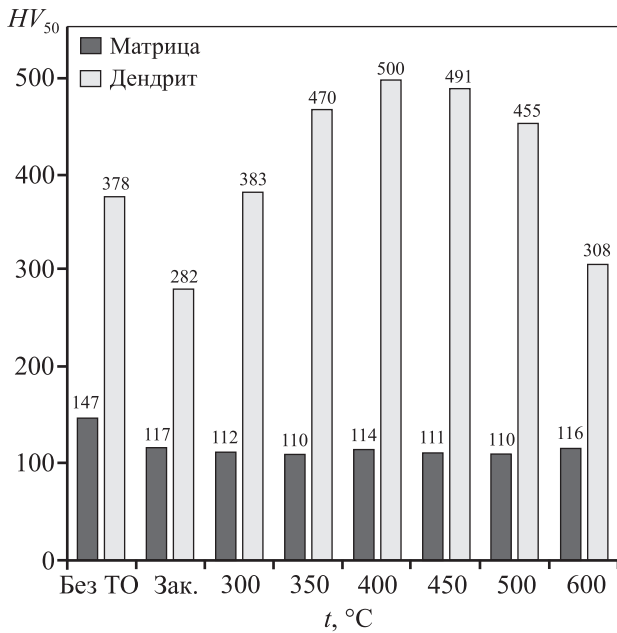


Рис. 3. Влияние температуры старения ($\tau = 2$ ч) на микротвердость структурных составляющих литой бронзы БрЖНКА 9-4-1-1 после ее закалки от 950 °С, 1 ч в воде

полученных в тиглях (см. рис. 2, з), что повышает их предел текучести на 25—35 %.

Технологические свойства исследованных композитных бронз принципиально выше оловянистых. Они без разрушения подвергаются свободной ковке как при 20 °С, так и при горячей деформации на 50 % (морфология дендритов при этом несколько изменяется (см. рис. 2, а, в)), их можно наплавлять на сталь, а также на серый чугун без отбела. Последнему способствует то, что расплавленные при наплавке чугунные поверхности легируются сильными графитизаторами (Cu, Ni, Al) и вместо отбеленной поверхности сплавления формируется графитизированная прослойка [21].

Наличие олова в композитных бронзах, особенно после старения при 450 °С в течение 2 ч, существенно снижает показатели пластичности, что обусловлено формированием в них абсолютно хрупких интерметаллидов Cu_3Sn , как и во всех оловянистых бронзах [1].

Старение композитных бронз в целом мало влияет на прочностные показатели, так как в их составе велика доля «мягкой» медно-никелевой матрицы (см. рис. 1). Но микротвердость (HV_{50}) дендритов при старении повышается существенно с 282 ед. после закалки до 490—500 ед. после дис-

персионного твердения при $t = 400\text{--}450$ °С (рис. 3), что сопоставимо с микротвердостью интерметаллидов группы В (Cu_3Sn , $SnSb$ и др.) (см. рис. 3). Это может существенно влиять на комплекс трибологических свойств композитных бронз, особенно на износостойкость.

Экспериментальная оценка трибологических свойств — коэффициента трения (рис. 4) и интенсивности изнашивания (I) — исследованных сплавов в сравнении с бронзой БрО10 показала существенное преимущество Со-содержащих бронз типа БрЖНКА. Так, интенсивность изнашивания БрЖНКА 23-8-3-1 на порядок ниже, чем, например, у БрО10 (табл. 5).

Обращает на себя внимание экспериментальный факт влияния дисперсности дендритов в сплаве БрЖНА 12-7-1 на трибологические свойства (см. табл. 5, обр. 4). Эта бронза в слитке имеет структуру, подобную представленной на рис. 2, а, а она же, полученная вакуумным всасыванием или аргонодуговым переплавом (см. рис. 2, з, д), имеет дисперсность дендритов на порядок выше. И именно этот факт уменьшает интенсивность изнашивания на порядок, при том что коэффициент трения (кр. 4 на рис. 4) практически не зависит от дисперсности дендритной составляющей. В данном случае есть основания полагать, что дисперсность структуры приводит к формированию при

Таблица 5
Интенсивность изнашивания экспериментальных бронз в зависимости от состава и термической обработки

№ обр.	Марка	Режим ТО	I , мкм/км
—	БрО10	Без ТО	0,025
1	БрЖНКА 9-4-1-1	Без ТО	0,018
		Закалка от 950 °С, 1 ч + старение при 450 °С, 2 ч	0,045
2	БрЖНКА 18-8-2-1	Без ТО	0,032
		Закалка от 950 °С, 1 ч + старение при 450 °С, 2 ч	0,125
3	БрЖНКА 23-8-3-1	Без ТО	0,003
4	БрЖНА 12-7-1	Без ТО	0,025
		Вакуумное литье	0,002
		Аргонодуговой переплав	0,007

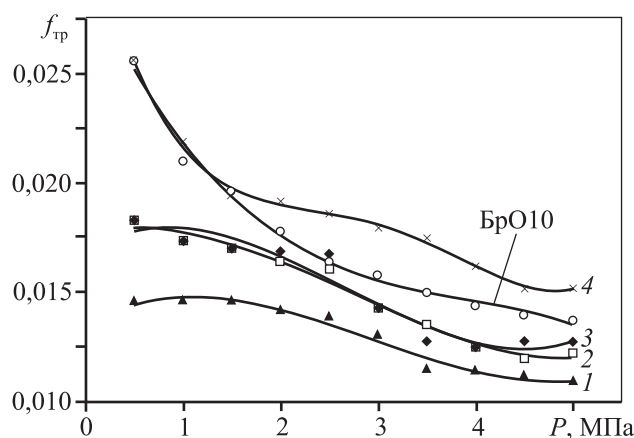


Рис. 4. Коэффициент трения экспериментальных бронз без термической обработки в зависимости от давления при скорости скольжения 3,3 м/с
1 – БрЖНКА 9-4-1-1, 2 – БрЖНКА 18-8-2-1, 3 – БрЖНКА 23-8-3-1, 4 – БрЖНА 12-7-1

трении микрорельефа повышенной маслоемкости и, как следствие, к снижению интенсивности изнашивания при длительных испытаниях (путь трения составлял 100 км).

Заключение

Выполненное исследование показало возможность создания композитных бронз, армированных стальными дендритами, выполняющими функцию опорной поверхности взамен интерметаллидов типа Cu_3Sn . Эта «замена» существенно повышает весь комплекс механических характеристик, а уровень технологических свойств обеспечивает возможность использовать композитные бронзы в горячедеформированном состоянии, что расширяет область их применения. Эти сплавы могут применяться для наплавки, например на серый чугун, или для сварки.

Уровень прочности экспериментальных бронз выше на 50 %, а показатели пластичности больше в 3–4 раза по сравнению с БрО10. Основное служебное свойство — коэффициент трения — существенно ниже у композитных бронз, а износостойкость на порядок выше (БрЖНКА 23-8-3-1), чем у БрО10 и ее аналогов.

Благоприятным является и тот факт, что армирование дендритами происходит естественно в ходе кристаллизации, и этим процессом можно управлять.

Полученные в работе результаты обосновывают целесообразность полупромышленного апроби-

рования одного из уточненных вариантов исследованных сплавов как нового класса композитных бронз для соответствующих узлов трения—скольжения в машиностроении [22]. При этом следует ожидать повышения их долговечности.

Исследования химического состава фаз и механических свойств выполнены в лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов ЦКП УрФУ под руководством канд. техн. наук С.В. Беликова.

Литература

1. Арзамасов Б.Н. Конструкционные материалы: Справочник. М.: Машиностроение, 1990.
2. Potekhin B., Hernández A., Khristolyubov A., Ilushin V. Formación de la estructura y propiedades de los bronzes Fe—Ni—Al // Proc. VI Congr. Inter. Mater. «CIM 2011» (Colombia, Bogotá D.C., 27—30 Nov. 2011). P. 67—75.
3. Потехин Б.А., Христоролюбов А.С., Жияков А.Ю., Илюшин В.В. Особенности формирования структуры композитных бронз, армированных стальными дендритами // Вопросы материаловедения. 2013. No. 4 (76). С. 43—49.
4. Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христоролюбов А.С., Жияков А.Ю. Формирования структуры композитных бронз, армированных стальными дендритами // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. No. 4. С. 442—448.
5. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.
6. Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христоролюбов А.С. Особые свойства баббита Б83, полученного турбулентным способом литья // Литье и металлургия. 2010. No. 3 (57). С. 78—81.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2.
8. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. М.: Интерконтакт наука, 2002.
9. Köster W., Dannöehl W. Das system kupfer—nickel—eisen // Z. Metallkd. 1935. No. 9. S. 220—226.
10. Qin G.W., Zhao G., Jiang M., Li H.X., Hao S.M. The isothermal sections of the Cu—Ni—Fe ternary system at 600, 800, 1000, and 1050 °C // Z. Metallkd. 2000. No. 5. S. 379—382.
11. Gupta K.P. The Cu—Fe—Ni (copper—iron—nickel)

- system // Phase Diagram of Ternary Nickel Alloys. 1990. No. 1. P. 290—315.
12. Chuang Y.Y., Schmid R., Chang Y.A. Calculation of the equilibrium phase diagrams and the spinodally decomposed structures of the Fe—Cu—Ni system // *Acta Mater.* 1985. No. 8. P. 1369—1380.
 13. Lopez V.M., Sano N., Sakurai T., Hirano K. A study of phase decomposition in Cu—Ni—Fe alloys // *Acta Metall. Mater.* 1993. No. 1. P. 265—271.
 14. Ronka K.J., Kodentsov A.A., Van Loon P.J.J., Kivilahiti J.K., Van Loo F.J.J. Thermodynamic and kinetic study of diffusion paths in the system Cu—Fe—Ni // *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. No. 8. P. 2229—2238.
 15. Ugaste U., Kodentsov A.A., Van Loo F.J. Interdiffusion and Kirkendall-effect in the Fe—Ni—Cu system // *Sol. St. Phenomena.* 2000. No. 72. P. 117—122.
 16. Divinski S.V., Hisker F., Herzog Chr., Filipek R., Danielewski M. Self- and interdiffusion in ternary Cu—Fe—Ni alloys. URL: http://ceramtr.ceramika.agh.edu.pl/~icmmagh/artykuly/228%20Filipek_p50.pdf (accessed: 07.06.2017).
 17. Wang C.P., Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic database of the phase diagrams in Cu—Fe base ternary systems // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2004. Vol. 25. No. 4. P. 320—328.
 18. Потак Я.М. Высокопрочные стали. М.: Metallurgiya, 1972.
 19. Потак Я.М., Сагалевич Е.А. Структурная диаграмма деформируемых нержавеющей сталей. М:ТОМ. 1971. No. 9. С. 12—16.
 20. Baricco M., Bosco E., Acconciaioco G., Rizzi P., Coisson M. Rapid solidification of Cu—Fe—Ni alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. P. 375—377, 1019—1023.
 21. Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Hernandez Ferreira A.A. New class of composite bronze, armed with steel dendrites for antifriction technique // *Proc. XXIV Inter. Sci. Conf. «Trans & Motauto 16»* (Varna, Bulgaria, June 2016). P. 36—69.
 22. Шумяков В.И., Потехин Б.А., Коробов Ю.С., Христюлюбов А.С., Илюшин В.В., Кочугов С.П., Балин А.Н., Вишнеvский А.А. Порошковая проволока для получения антифрикционных покрытий: Пат. 170923 (РФ). 2017.
 2. Potekhin B., Hernández A., Khristolyubov A., Ilushin V. Formación de la estructura y propiedades de los bronce Fe—Ni—Al In: *Proc. VI Congr. Inter. Mater. «CIM 2011»* (Colombia, Bogotá D.C., 27—30 Nov. 2011). P. 67—75.
 3. Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu., Ilyushin V.V. Osobennosti formirovaniya struktury kompozitnykh bronz, armirovannykh stal'nymi dendritami [Features of the formation of the structure of composite bronzes reinforced with steel dendrites]. *Voprosy materialovedeniya.* 2013. No. 4. (76). С. 43—49.
 4. Potekhin B.A., Ilyushin V.V., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu. Formirovaniya struktury kompozitnykh bronz, armirovannykh stal'nymi dendritami [Forming the structure of composite bronzes reinforced with steel dendrites]. *Fizika metallov i metallovedenie.* 2014. Vol. 115. No. 4. P. 442—448.
 5. Saltykov S.A. Stereometricheskaya metallografiya [Stereometric metallography] Moscow: Metallurgiya, 1970.
 6. Potekhin B.A., Ilyushin V.V., Khristolyubov A.S. Osobyе svoistva babbita B83, poluchennogo turbulentnym sposobom lit'ya [Special properties of babbitt B83 obtained by turbulent casting]. *Lit'e i metallurgiya.* 2010. No. 3 (57). P. 78—81.
 7. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of the state of double metal systems: Handbook]. Moscow: Mashinostroenie, 1997.
 8. Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D. Splavy na osnove sistema s ogranichennoi rastvorimost'yu v zhidkom sostoyanii [Alloys based on systems with limited solubility in the liquid state] Moscow: Interkontakt nauka, 2002.
 9. Köster W., Dannöehl W. Das system kupfer—nickel—eisen. *Z. Metallkd.* 1935. No. 9. S. 220—226.
 10. Qin G.W., Zhao G., Jiang M., Li H.X., Hao S.M. The isothermal sections of the Cu—Ni—Fe ternary system at 600, 800, 1000, and 1050 °C. *Z. Metallkd.* 2000. No. 5. S. 379—382.
 11. Gupta K.P. The Cu—Fe—Ni (copper—iron—nickel) system. *Phase Diagram of Ternary Nickel Alloys.* 1990. No. 1. P. 290—315.
 12. Chuang Y.Y., Schmid R., Chang Y.A. Calculation of the equilibrium phase diagrams and the spinodally decomposed structures of the Fe—Cu—Ni system. *Acta Mater.* 1985. No. 8. P. 1369—1380.

References

1. Arzamasov B.N. Konstruktsionnye materialy: Spravochnik [Structural Materials: Handbook]. Moscow: Mashinostroenie, 1990.

13. Lopez V.M., Sano N., Sakurai T., Hirano K. A study of phase decomposition in Cu—Ni—Fe alloys. *Acta Metall. Mater.* 1993. No. 1. P. 265—271.
14. Ronka K.J., Kodentsov A.A., Van Loon P.J.J., Kivilahti J.K., Van Loo F.J.J. Thermodynamic and kinetic study of diffusion paths in the system Cu—Fe—Ni. *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. No. 8. P. 2229—2238.
15. Ugaste U., Kodentsov A.A., Van Loo F.J. Interdiffusion and Kirkendall-effect in the Fe—Ni—Cu system. *Sol. St. Phenomena.* 2000. No. 72. P. 117—122.
16. Divinski S.V., Hisker F., Herzig Chr., Filipek R., Danielewski M. Self- and interdiffusion in ternary Cu—Fe—Ni alloys. URL: http://ceramrtr.ceramika.agh.edu.pl/~icmmagh/artykuly/228%20Filipek_p50.pdf (accessed: 07.06.2017).
17. Wang C.P., Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Thermodynamic database of the phase diagrams in Cu—Fe base ternary systems. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2004. Vol. 25. No. 4. P. 320—328.
18. Potak Ya.M. *Vysokoprochnye stali* [High-strength steel]. Moscow: Metallurgiya, 1972.
19. Potak Ya.M., Sagalevich E.A. Strukturnaya diagramma deformiruemykh nerzhaveyushchikh stalei [Structural diagram of deformable stainless steels]. *MITOM.* 1971. No. 9. P. 12—16.
20. Baricco M., Bosco E., Acconciaioco G., Rizzi P., Coisson M. Rapid solidification of Cu—Fe—Ni alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. P. 375—377, 1019—1023.
21. Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Hernandez Fereira A.A. New class of composite bronze, armed with steel dendrites for antifriction technique. In: *Proc. XXIV Inter. Sci. Conf. «Trans & Motauto 16»* (Varna, Bulgaria, June 2016). P. 36—69.
22. Shumiyakov V.I., Potekhin B.A., Korobov Yu.S., Khristolyubov A.S., Ilyushin V.V., Kochugov S.P., Balin A.N., Vishnevskii A.A. Poroshkovaya provoloka dlya polucheniya antifriktsionnykh pokrytii [Powder wire for the production of antifriction coatings]: Pat. 170923 (RF). 2017.