

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ **1**
2020
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy
Scientific and Technical Journal
No. 1. 2020



Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 1

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

1 • 2020

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

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

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

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

Избранные 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@isis.ru

Интернет: <http://cvmetsis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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

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

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 14.02.2020 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2020 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: 119049, Москва, а/я 28 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

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., ИРНИТУ, Ижевск

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

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

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

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

Страумал Б.Б. — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIYA VUZOV

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

TSVETNAYA METALLURGIYA

I • 2020

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 selected 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://cvmets.misis.ru>

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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

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

Format 60x88 1/8. Quires 10

Signed print 14.02.2020

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2016)



© , NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2020

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 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 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. Mendelev 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

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

Louzuine 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

Medvedev 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

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

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

Xanthopoulos 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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Индейкин И.А., Старых Р.В., Салимжанова Е.В., Фомичев В.Б., Крупнов Л.В.**

Влияние времени охлаждения слитков медно-никелевого файнштейна на показатели селективности его флотационного разделения

Металлургия цветных металлов

- 13 Крицкий А.В., Третьяк М.А., Каримов К.А., Набойченко С.С.**

Кондиционирование кеков окислительного автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата

Металлургия редких и благородных металлов

- 19 Наумов К.Д., Лобанов В.Г.**

Особенности цементации золота электролизными цинковыми порошками в режиме перколяции

Обработка металлов давлением

- 27 Гамин Ю.В., Романцев Б.А., Пашков А.Н., Патрин П.В., Быстров И.А., Фомин А.В., Кадач М.В.**

Получение полых полуфабрикатов изделий из медных сплавов электротехнического назначения способом винтовой прокатки

Металловедение и термическая обработка

- 39 Александров В.Д., Зозуля А.П., Фролова С.А.**

Построение неравновесной диаграммы состояния системы галлий–олово и ее анализ

- 48 Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А.**

Новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, не требующий термообработки

- 59 Слинкин И.В., Чикова О.А.**

Магнитная структура спеченных магнитов Co–25%Sm после электроэрозионной обработки

- 68 Воробьев Р.А., Сорокина С.А., Евстифеева В.В.**

Фазовый состав деформируемых алюминиевых сплавов Д16 и В95 с количественной оценкой пережога разных стадий развития

Хроника

- 79 Памяти Михаила Владимировича Пикунова**

CONTENTS

Mineral Processing of Non-Ferrous Metals

- 4 Indeykin I.A., Starykh R.V., Salimzhanova E.V., Fomichev V.B., Krupnov L.V.**

Effect of copper-nickel matte ingot cooling time on its floatation separation selectivity indicators

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

- 13 Kritskii A.V., Tretyak M.A., Karimov K.A., Naboichenko S.S.**

Autoclave treatment of cakes after pressure oxidation leaching of chalcopyrite concentrates

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 19 Naumov K.D., Lobanov V.G.**

Features of gold cementation in percolation mode by electrolytic zinc powders

Pressure Treatment of Metals

- 27 Gamin Yu.V., Romantsev B.A., Pashkov A.N., Patrin P.V., Bystrov I.A., Fomin A.V., Kadach M.V.**

Obtaining hollow semi-finished products from copper alloys for electrical applications by screw rolling method

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 39 Aleksandrov V.D., Zozulia A.P., Frolova S.A.**

Construction of the nonequilibrium state diagram of the gallium-tin system and its analysis

- 48 Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A.**

New high-strength casting aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ca–Fe system without requirement for heat treatment

- 59 Slinkin I.V., Chikova O.A.**

Magnetic structure of Co-25%Sm sintered magnets after electrical discharge machining

- 68 Vorob'ev R.A., Sorokina S.A., Evstifeeva V.V.**

Phase composition of deformable D16 and B95 aluminium alloys with the quantitative assessment of overburning of different stages of development

Chronicle

- 79 In memory of Mikhail Vladimirovich Pikunov**

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОХЛАЖДЕНИЯ СЛИТКОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА НА ПОКАЗАТЕЛИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЕГО ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

© 2020 г. **И.А. Индейкин, Р.В. Старых, Е.В. Салимжанова, В.Б. Фомичев, Л.В. Крупнов**

Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск

ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург

Норильский государственный индустриальный институт

Статья поступила в редакцию 21.06.19 г., доработана 28.08.19 г., подписана в печать 02.09.19 г.

При флотационном разделении файнштейнов на никелевый и медный концентраты критерием оценки эффективности процесса является индекс селективного разделения, основанный на сумме извлечений металлов в целевые концентраты, что, в свою очередь, определяет суммарное количество загрязняющих (вторых) металлов в них. Известно, что помимо различных факторов, влияющих на технологический процесс разделения файнштейна в промышленном масштабе (соблюдение плотностных и реагентных режимов, параметров измельчения и т.д.), значимое влияние оказывает длительность предшествующей операции охлаждения слитков. Для оценки влияния условий кристаллизации файнштейна были проведены лабораторные исследования процесса разделения при соблюдении постоянства режимных параметров измельчения и флотации. В промышленных условиях были получены слитки файнштейна, характеризующиеся различным временем охлаждения. Образцы файнштейна в лабораторных условиях измельчали и флотировали в замкнутом цикле согласно действующей схеме флотации. Проведенные исследования позволили исключить многофакторность системы и рассматривать процесс разделения файнштейна только в зависимости от времени охлаждения расплава файнштейна, поскольку все остальные факторы в ходе лабораторных испытаний выдерживались неизменными. Проведены измерения температурного поля в теле слитка файнштейна при его охлаждении в условиях действующего производства — это отражается на химическом и фазовом составе различных участков слитка. Температура слитка, вследствие его массивности, достаточно сильно изменяется по объему материала. Малое изменение температуры поверхностей слитка может сопровождаться значительными изменениями температуры в его теле. Результаты измерения показали, что градиент температур от центра к периферии слитка превышает 400 °С. В связи с этим сокращение времени охлаждения файнштейна может приводить к значительным нарушениям режима охлаждения центральных зон слитка. Оптико-минералогический анализ образцов показал, что по мере увеличения времени остывания слитков закономерно повышается его раскристаллизация — образуются крупнозернистые структуры сульфидов меди и никеля с четкими границами раздела фаз. По результатам химического анализа определено, что максимальный индекс разделения меди и никеля файнштейна с получением медного и никелевого сульфидных концентратов, соответственно, достигается при охлаждении слитков файнштейна плавильного цеха Надеждинского металлургического завода в течение 72 ч.

Ключевые слова: флотационное разделение файнштейна, медно-никелевый файнштейн, никелевый концентрат, медный концентрат, индекс селективного разделения, кристаллизация, продолжительность охлаждения, градиент температур, фазовый состав.

Индейкин И.А. — гл. специалист Центра инженерного сопровождения производства Заполярного филиала (ЗФ) ПАО «ГМК «Норильский никель» (663319, Красноярский кр., г. Норильск, Ленинский пр-т, 8).
E-mail: IndeykinIA@nornik.ru.

Старых Р.В. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ООО «Институт Гипроникель» (195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр-т, 11). E-mail: StarykhRV@nornik.ru.

Салимжанова Е.В. — канд. хим. наук, зам. директора Центра инженерного сопровождения производства ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель». E-mail: SalimzhanovaEV@nornik.ru.

Фомичев В.Б. — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов Норильского государственного индустриального института (663310, Красноярский кр., г. Норильск, ул. 50 лет Октября, 7).
E-mail: nii@noguz.ru.

Крупнов Л.В. — канд. техн. наук, зам. начальника Научно-технического управления, гл. металлург ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель». E-mail: KrupnovLV@nornik.ru.

Для цитирования: Индейкин И.А., Старых Р.В., Салимжанова Е.В., Фомичев В.Б., Крупнов Л.В. Влияние времени охлаждения слитков медно-никелевого фанштейна на показатели селективности его флотационного разделения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-4-12.

Indeykin I.A., Starykh R.V., Salimzhanova E.V., Fomichev V.B., Krupnov L.V.

Effect of copper-nickel matte ingot cooling time on its floatation separation selectivity indicators

A criterion used to evaluate the efficiency of converter matte foam separation into nickel and copper concentrates is a selectivity index based on the total recoveries of metals into target concentrates that in turn defines their cumulative impurities (secondary metals) content. In addition to various factors (meeting density and reagent flow charts, comminution parameters, etc.), the time of preceding cooling of ingots is also known to have a substantial effect on the process of converter matte separation at commercial scale. Laboratory studies on selective separation were made to evaluate the influence of converter matte crystallization conditions at constant comminution and floatation parameters. Commercial converter matte ingots produced at different cooling rates were ground and floated in the closed circuit under laboratory conditions according to the existing floatation flowsheet. The lab studies allowed to exclude the multifactor nature of the system and to examine the commercial converter separation process only from the viewpoint of converter matte melt cooling rate since the other factors were kept constant during the laboratory tests. The temperature field in the body of the converter matte ingot was measured during its cooling in the conditions of the current production – this is reflected in the chemical and phase composition of various ingot sections. The temperature of the ingot, due to its massiveness, varies considerably throughout the material volume. A small change in the ingot surface temperature can be accompanied by significant changes in the temperature in its body. The measurement results showed that the temperature gradient from the center to the periphery of the ingot exceeds 400 °C. In this regard, reducing the time of converter matte cooling can lead to significant violations of the cooling mode in the central zones of the ingot. In accordance with the optical mineralogical analysis of samples, the longer was the ingot cooling time, the higher was its decrystallization implying the formation of coarse-particle structures of copper and nickel sulfides with sharp interface boundaries. The chemical analysis revealed that the highest possible selectivity index of converter matte copper and nickel separation with resulting copper and nickel sulfide concentrates, respectively, is reached after 72 h of cooling for converter matte ingots from the smelting shop of the Nadezhdinsky Metallurgical Plant.

Keywords: converter matte floatation separation, copper-nickel matte, nickel concentrate, copper concentrate, selectivity index, crystallization, cooling time, temperature gradient, phase composition.

Indeykin I.A. – chief specialist of the Center for engineering support of production of the PJSC «MMC «Norilsk Nickel» (663319, Russia, Krasnoyarsk region, Norilsk, Leninskii pr., 8). E-mail: IndeykinIA@nornik.ru.

Starykh R.V. – Cand. Sci. (Tech.), leading scientific researcher of the Gipronickel Institute LLC (195220, Russia, St. Petersburg, Grazhdanskii pr., 11). E-mail: StarykhRV@nornik.ru.

Salimzhanova E.V. – Cand. Sci. (Chem.), deputy director of the Center for engineering support of production of the PJSC «MMC «Norilsk Nickel». E-mail: SalimzhanovaEV@nornik.ru.

Fomichev V.B. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of non-ferrous metals metallurgy of the Norilsk State Industrial Institute (663310, Russia, Krasnoyarsk region, Norilsk, 50 Let Oktyabrya str., 7). E-mail: nii@noruz.ru.

Krupnov L.V. – Cand. Sci. (Tech.), deputy head of the Scientific and Technical Management, chief metallurgist of the PJSC «MMC «Norilsk Nickel». E-mail: KrupnovLV@nornik.ru.

Citation: Indeykin I.A., Starykh R.V., Salimzhanova E.V., Fomichev V.B., Krupnov L.V. Effect of copper-nickel matte ingot cooling time on its floatation separation selectivity indicators. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 4–12 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-4-12.

Введение

В настоящее время, после вывода из эксплуатации никелевого завода (г. Норильск), фанштейн, производимый Надеждинским металлургическим заводом им. Б.И. Колесникова» (далее НМЗ) в Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель», перерабатывается в АО «Кольская ГМК» (г. Мончегорск, Мурманская обл.) с получением товарных никелевого и медного концентратов. Основными критериями качества получения готовых концентратов является минимально достижимая

сумма загрязняющих (вторых) металлов с высоким индексом селективности, представляющая собой сумму извлечения металлов в одноименные концентраты:

$$\Sigma \varepsilon_{\text{индекс}} = \varepsilon_{\text{Cu}} + \varepsilon_{\text{Ni}},$$

где ε_{Cu} — извлечение меди в медный концентрат, %; ε_{Ni} — извлечение никеля в никелевый концентрат, %.

Медно-никелевый фанштейн — это сложная

система Ni—Cu—Fe—Co—S—O, о фазовых равновесиях которой сведения отсутствуют в связи с трудностями моделирования. В мировой практике исследованию более простых систем уделяется достаточно большое внимание [1—9]. Расплав файнштейна является гетерогенным и содержит кристаллы оксидной фазы, близкой по составу к магнетиту, распределение которой по объему изложницы неравномерно [10].

С целью улучшения показателей последующего флотационного разделения файнштейна проведен ряд исследований по его подготовке, в том числе по выбору оптимального режима его охлаждения, что позволит без значительного увеличения эксплуатационных затрат сформировать структуру слитка, необходимую для обеспечения удовлетворительных показателей его флотационной переработки [11—15] с получением качественных медного и никелевого концентратов.

Известно, что лучшие результаты разделения медно-никелевых файнштейнов были достигнуты при низкой скорости охлаждения за счет создания крупнозернистой структуры. Высокая скорость и недостаточная продолжительность охлаждения отрицательно сказываются на структуре медно-никелевого файнштейна, поскольку в большом количестве возникают тесные, трудно раскрываемые сростки минералов. Данный факт негативно влияет на процесс селективной флотации и требует изменения подготовки сырья к флотационному обогащению, а именно пересмотра степени измельчения файнштейна [16—18].

Основным критерием измельчения является разделение фазовых составляющих минерального сырья, а именно медных и никелевых минералов, с минимизацией шламовых частиц (менее 0,011 мм), содержание которых негативно влияет на показатели селективности и флотации в общем. Известно, что в случае наличия в питании флотации зерен минералов с размером частиц менее 10 мкм флотационное разделение ухудшается не только за счет неселективной флотации мелких классов, но и вследствие снижения эффективности разделения более крупных классов [18, 19]. Отмечено [10], что сокращение продолжительности охлаждения файнштейна в первую очередь отражается на качестве медного концентрата, поскольку повышается количество сульфидной фазы меди, находящейся в сростках с никельсодержащими минералами. При этом происходит также заражение медного концен-

трата примесными никельсодержащими компонентами, что влечет увеличение затрат на его дальнейшую металлургическую переработку и отражается на сложности рафинирования на конечных стадиях производства готовой продукции. Кроме того, ухудшение качества никелевого и медного концентратов по содержанию основного металла приводит к снижению извлечения никеля и меди в товарную продукцию.

Режим охлаждения файнштейна условно можно разделить на 3 периода:

- охлаждение расплава жидкого файнштейна, причем ввиду отсутствия зерен скорость охлаждения не определяет структуру;

- кристаллизация, т.е. формирование кристаллов из расплава и их последующий рост, при этом снижение скорости охлаждения сопровождается вытеснением сульфида меди из кристаллов сульфида никеля при уменьшении температуры;

- рекристаллизация, а именно изменение фазового состава, размера частиц, их формы при охлаждении твердого файнштейна. На этом этапе изменение скорости охлаждения может оказывать значительное влияние на получаемую структуру слитка, так как диффузионные ограничения в твердом значительно превышают таковые в жидкости.

Важным критерием, характеризующим качество концентратов и степень разделения меди и никеля, является содержание серы и железа в файнштейне, так как сульфидные медь и никель растворяют железо. Содержание серы определяет количество металлической фазы — основного источника загрязнения концентратов, получаемых при флотации. Увеличение доли серы приводит к улучшению структуры файнштейна [19], а также повышает его хрупкость, что способствует более легкому дроблению и измельчению материала на стадии подготовки к флотации.

При флотации хорошо дифференцированного крупнокристаллического файнштейна качество получаемых концентратов выше, чем при переработке мелкокристаллического файнштейна. Это объясняется уменьшением общего количества сростков в измельченном материале, а также достижением более полного раскрытия сростаний при относительно низкой степени измельчения [18, 20—23]. Для улучшения селективности разделения файнштейна на операции флотации необходимо, чтобы структура основных фаз (Ni_3S_2 , Cu_2S) была крупнозернистой с минимальным уровнем взаимных прорастаний, чтобы твердые растворы

характеризовались минимальным содержанием растворенных компонентов, а межфазные границы были бы хрупкими. Такое состояние частично достигается путем низких скоростей охлаждения файнштейна [10, 11].

В промышленных условиях охлаждение расплава и получение слитков файнштейна, характеризующихся описанной выше структурой, осуществляют в изложницах с футеровкой массой 15,5 т, объемом 5,5 м³, масса слитков колеблется в интервале 26—27 т.

К значимым факторам, влияющим на изменение скорости охлаждения, относятся температура окружающей среды и продолжительность охлаждения. Температура, определяемая сезоном, фактически не является управляемым параметром и составляет ориентировочно –10 °С. Продолжительность охлаждения файнштейна от состояния расплава 1150—1180 °С до температуры поверхностей слитка ~200 °С может варьироваться при его извлечении из изложницы; регламентированное значение составляет 72 ч.

В условиях изменения реконфигурации производства необходимо оценить возможность увеличения производительности передела за счет сокращения времени охлаждения файнштейна. Кроме того, периодически наблюдается преждевременное извлечение слитков из изложниц вследствие сбоя ритмичного хода технологического процесса (выход из строя оборудования, нарушения поставки сырья и др.) — переработка такого файнштейна должна негативно отражаться на качестве получаемых флотоконцентратов. Вместе с тем избыточно продолжительное охлаждение слитков снижает производительность предприятия.

Цель данной работы — изучение влияния продолжительности охлаждения слитков файнштейна в условиях действующего производства на его структуру и показатели флотационного разделения на медный и никелевый концентраты.

Методика проведения исследований

Были выполнены следующие исследования:

— на первом этапе — измерение температурного поля в теле слитка файнштейна при его охлаждении в изложнице в условиях действующего производства;

— на втором этапе — анализ особенностей структуры полученных слитков в зависимости от продолжительности их охлаждения, а также оцен-

ка показателей флотационного разделения файнштейна на медный и никелевый концентраты.

Для решения поставленной задачи первого этапа в пустой изложнице, подготовленной к заливке расплава, были размещены термодатчики (хромель-алюмелевые) в защитных чехлах на трех уровнях в центральной и периферийной частях будущего слитка. После заливки файнштейна в изложницу показания термодатчиков фиксировались контроллером сбора данных в непрерывном режиме с интервалом в 1 мин вплоть до изъятия слитка из изложницы.

В промышленных условиях оценить зависимость качества получаемых из файнштейна флотоконцентратов от какого-либо одного фактора чрезвычайно сложно, так как результат флотационного разделения файнштейна определяется режимом охлаждения расплава, условиями измельчения, флотации, т.е. совокупностью множества факторов, зафиксировать которые не представляется возможным. Обеспечить одинаковые условия проведения исследований, изменяя только один из показателей, влияющих на процесс флотации, можно только в лабораторных условиях. В связи с этим на втором этапе в промышленных условиях получены слитки файнштейна с временем охлаждения 85, 72, 60 и 50 ч.

Для выполнения лабораторных исследований от полученных слитков на операции крупного дробления были отобраны представительные пробы кускового (–50 мм) файнштейна для осуществления химического и оптико-минералогического анализов. Исследования проводили на оптическом микроскопе марки «Axio Scope.A1» (Carl Zeiss, Германия).

Отобранные пробы были измельчены до регламентируемого содержания частиц класса крупности менее 45 мкм на уровне 83 ± 2 %. Полученный продукт использовали для проведения флотационной серии сравнительных опытов в лабораторных условиях в замкнутом цикле согласно представленной на рис. 1 схеме переработки.

Эксперименты проводили в лабораторных флотационных машинах механического типа с объемами камер 3,0—0,3 дм³. Применяемые реагенты: 5 %-ный раствор бутилового ксантогената калия (БКК) и раствор щелочи (220 г/дм³ NaOH) — были приготовлены с учетом установленного значения массовой доли основного вещества. По окончании экспериментов на основании данных по химическому составу полученных продуктов рассчитывали показатели обогащения.

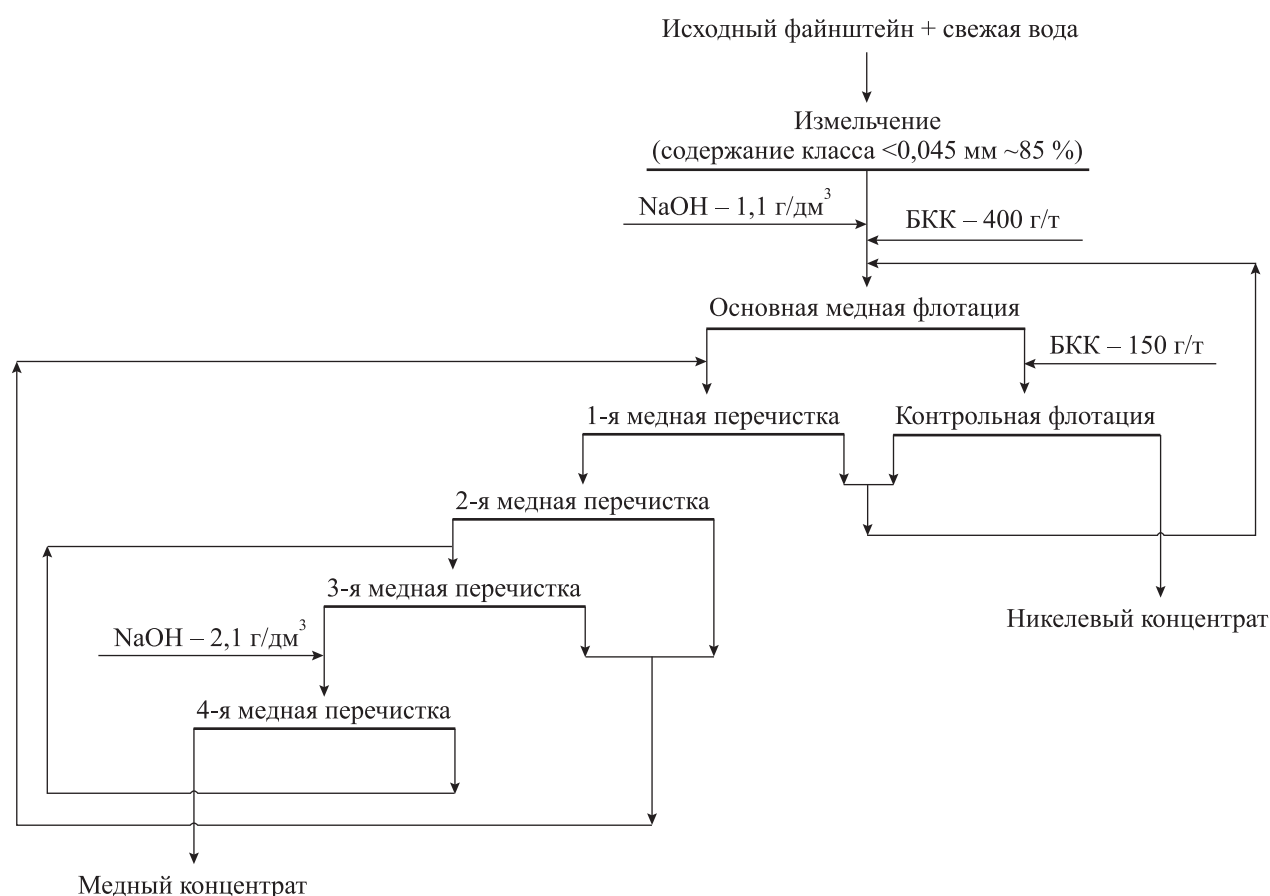


Рис. 1. Схема лабораторных опытов замкнутого цикла флотационного разделения файнштейна НМЗ

Обсуждение полученных результатов

Первый этап. Проведены измерения температурного поля в теле слитка файнштейна при его охлаждении 85, 72, 60 и 50 ч в условиях действующего производства. В качестве примера на рис. 2 представлены результаты измерения температуры поверхностей слитка файнштейна НМЗ, охлажденного в течение 72 ч сразу после его извлечения из изложницы.

Результаты измерения температуры слитка показали (рис. 3), что градиент температур от центра к периферии превышает 400 °С, что должно отразиться на химическом и фазовом составах различных участков слитка. О неоднородности таких сплавов указывали ряд авторов в своих работах [10–14]. Периферийные области должны быть обогащены медной, более тугоплавкой составляющей, центральные области — более легкоплавкой никелевой. Указанные особенности целесообразно учитывать в процессе опробования слитков файнштейна: в составе проб должны

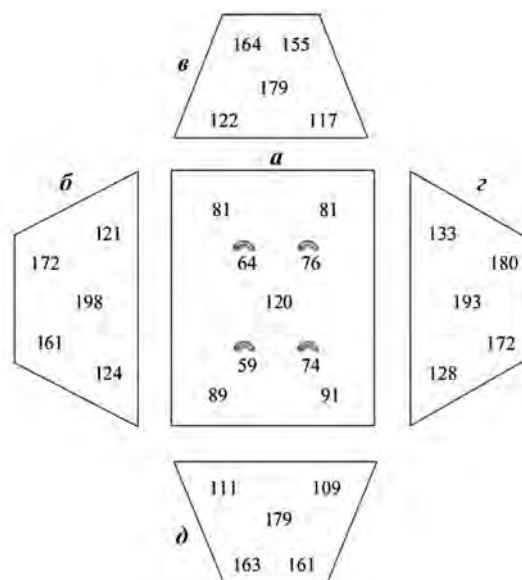


Рис. 2. Температуры (°С) различных участков поверхности слитка файнштейна НМЗ, охлажденного в течение 72 ч сразу после его извлечения из изложницы

а — верхняя поверхность слитка, б–д — боковые поверхности

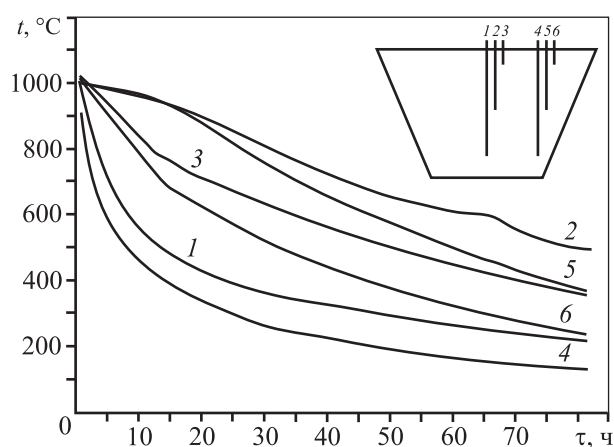


Рис. 3. Изменение температуры слитка фанштейна НМЗ при его охлаждении

Точки установки термопар в центре блока (1–3) и на его периферии (4–6) с указанием расстояния от дна (заглубления), мм: 1 – 320 мм от дна (заглубление 1030 мм); 2 – 740 (610); 3 – 1290 (60); 4 – 320 (1030); 5 – 740 (610); 6 – 1270 (80)

быть представлены все области образца с учетом коэффициентов вариации содержания компонентов по объему [16].

Как видно из приведенных данных, температура слитка, вследствие его массивности, достаточно сильно изменяется по объему материала. Наиболь-

шие вариации температуры поверхностей слитка могут сопровождаться значительными изменениями температуры в теле слитка. В связи с этим сокращение времени охлаждения фанштейна может приводить к существенным нарушениям режима охлаждения центральных зон слитка.

Второй этап. Как показал химический анализ, все полученные слитки фанштейна характеризовались близким химическим составом (в том числе 2,6–3,2 мас.% Fe; 22–23 мас.% S)

Проведенный оптико-минералогический анализ образцов выявил отличительные особенности структуры слитков. На рис. 4 представлены характерные изображения структуры исследованных образцов фанштейна, охлажденного в течение разного времени. Было установлено следующее:

— при снижении времени охлаждения фанштейна НМЗ от регламентированных 72 ч (рис. 4, б) до 60 ч (рис. 4, в) у хизлевудита формируются амебоподобные зерна с раздувами и пережимами; при $\tau = 50$ ч (рис. 4, з), выделяются многочисленные мелкодисперсные включения металла на основе меди;

— при увеличении времени охлаждения фанштейна до 85 ч (рис. 4, а) структурные особенности фанштейна значимо не изменились.

Показатели флотационного разделения фанштейнов НМЗ при различном времени охлаждения (τ)

Наименование продуктов	Выход, отн.%	Содержание, мас.%		Σ загряз., мас.%	Извлечение, отн.%		Индекс селективности, отн.%
		Ni	Cu		Ni	Cu	
τ = 85 ч							
Медный концентрат	46,1	5,0	68,5	8,0	5,9	95,1	189,1
Никелевый концентрат	53,8	67,7	3,0		94,0	4,9	
Исходный файнштейн	100,0	38,8	33,2		100,0	100,0	
τ = 72 ч							
Медный концентрат	45,8	5,2	68,3	7,9	6,0	95,5	189,4
Никелевый концентрат	54,2	68,7	2,7		93,9	4,4	
Исходный файнштейн	100,0	39,6	32,7		100,0	100,0	
τ = 60 ч							
Медный концентрат	39,6	5,9	67,6	8,4	5,3	94,8	189,4
Никелевый концентрат	60,3	69,4	2,4		94,6	5,1	
Исходный файнштейн	100,0	44,2	28,2		100,0	100,0	
τ = 50 ч							
Медный концентрат	35,7	6,1	67,1	8,8	4,7	93,1	188,3
Никелевый концентрат	64,2	68,8	2,7		95,2	6,8	
Исходный файнштейн	100,0	46,3	25,7		100,0	100,0	

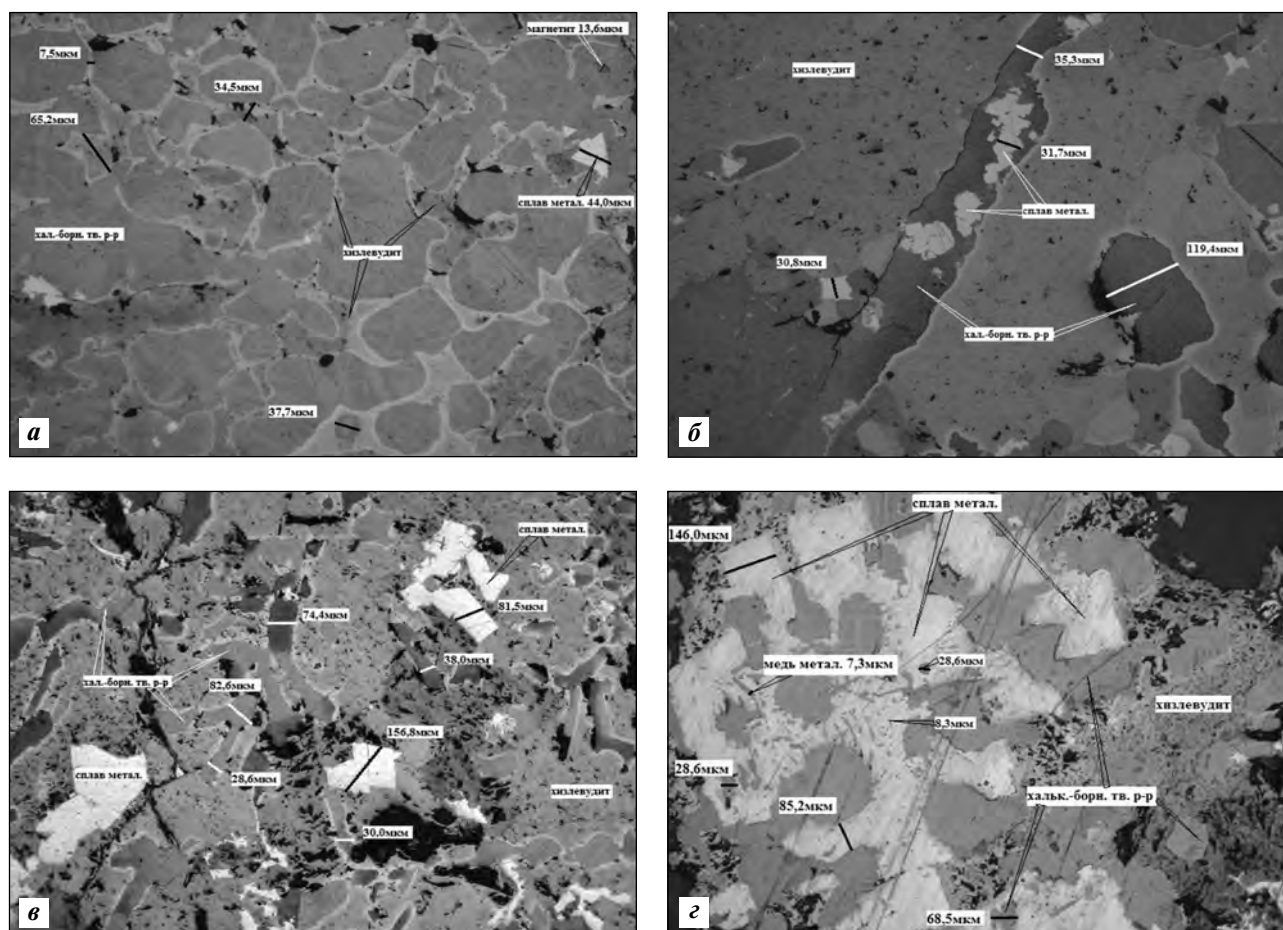


Рис. 4. Характерная структура файнштейна НМЗ, охлажденного в течение разного времени (увеличение 50–100×)
τ, ч: а – 85, б – 72, в – 60, г – 50

Слева направо показаны зерна минералов и их размеры:

а – хизлеудит (7,5, 65,2 и 34,5 мкм), халькозин-борнитовый твердый раствор (37,7 мкм), вкрапление магнетита (13,6 мкм), включение металлического сплава (44,0 мкм);

б – включение металлического сплава (30,8 мкм), зерно металлического сплава шириной 31,7 мкм, поле халькозин-борнитового твердого раствора (119,4 мкм), включающее «амебоподобные» зерна хизлеудита;

в – халькозин-борнитовый твердый раствор (82,6, 74,4, 28,6, 30,0 и 38,0 мкм), зерна металлического сплава (156,8 и 81,5 мкм);

г – металлический сплав (85,2 мкм) в поле халькозин-борнита (146,0 мкм), включения халькозин-борнита (28,6, 8,3, 28,6 и 68,5 мкм) в металлический сплав, включение меди металлической (7,3 мкм) в зерно металлического сплава

Расчетные итоговые показатели лабораторных флотационных опытов в замкнутом цикле представлены в таблице. Анализ полученных данных показал, что при сокращении периода охлаждения файнштейна ниже 72 ч при неизменной схеме измельчения увеличивается сумма вторых металлов в готовых концентратах, а также снижается индекс селективности, что объясняется невозможностью качественной подготовки сырья к флотационному разделению файнштейна и раскрытию тесных сростков минералов. Известно, что обеспечение успешного флотационного разделения минералов, помимо прочих факто-

ров, достигается оптимальным высвобождением минеральных зерен при максимальном распределении их во флотоактивные классы крупности [17].

При флотационном разделении файнштейна снижение периода охлаждения до $\tau = 50$ ч привело к росту суммы вторых металлов от установленной нормы на ~1,0 мас.%. В ходе экспериментов было выявлено, что увеличение времени охлаждения до $\tau = 85$ ч не способствует улучшению показателей селективности, т.е. при одинаковых условиях розлива и температуры окружающей среды оно нецелесообразно.

Заключение

Таким образом, выполненные исследования позволили установить следующее:

1. Температура центральных зон слитка фанштейна может превышать температуру поверхности более чем на 400 °С, что определяет неоднородность химического и фазового составов охлажденных слитков фанштейна НМЗ.

2. Ухудшение качества разделения фанштейна на медный и никелевый концентраты при сокращении времени охлаждения обусловлено преимущественно ростом содержания никеля в медном концентрате вследствие снижения крупности образующихся при кристаллизации фаз и увеличения взаимного прорастания медной и никелевой составляющих.

3. Необходимо выдерживать оптимальное время охлаждения медно-никелевого фанштейна, составляющее 72 ч. При этом последующее флотационное его разделение позволяет получить сумму вторых металлов в готовых медном и никелевом концентратах на уровне 8 мас. %.

4. В случае производственной необходимости снижения времени охлаждения слитков фанштейна требуется, для обеспечения качественных показателей флотации и раскрытия сростков структурных составляющих, изменять схему подготовки сырья для флотационного разделения фанштейна и внедрять многостадийную схему измельчения или технологию дезинтеграторного раскрытия структурных составляющих с освобождением их из сростков, что требует проведения дополнительных исследований.

Литература/References

1. Kullerud G., Moh G. High-temperature phase relations in the Cu—Ni—S system. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*. 1967. Vol. 66. P. 409—413.
2. Bethke P.M., Barton P.B. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Econ. Geol.* 1971. Vol. 66. P. 140—163.
3. Barton P.B. Solid solutions in the system Cu—Fe—S. Part 1. The Cu—S and CuFe—S joins. *Econ. Geol.* 1973. Vol. 68. No. 4. P. 455—465.
4. Schlitt W.J., Craig R.H., Richards K.J. The miscibility gap and distribution of nickel in the molten system Cu—Ni—S. *Met. Trans. B*. 1973. Vol. 4B. P. 1994—1996.
5. Lee S.L., Larrian M.J., Kellogg H.H. Thermodynamic properties of molten sulfides. III. The system Cu—Ni—S. *Met. Trans. B*. 1980. Vol. 11B. P. 251—255.
6. Chuang Y.Y., Chang Y.A. Extension of the associated solution model to ternary metal-sulfur melts: Cu—Ni—S. *Met. Trans. B*. 1980. Vol. 11B. P. 251—255.
7. Рябко А.Г., Гродинский Г.И., Серебряков В.Ф. Исследование системы Cu—Cu₂S—NiS—Ni. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1980. No. 4. С. 23—26.
Ryabko A.G., Grodinskii G.I., Serebryakov V.F. A study of the system Cu—Cu₂S—NiS—Ni. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1980. No. 4. P. 23—26 (In Russ.).
8. Potter R.W. The low temperature phase relations in the system Cu—S derived from an electrochemical investigation. *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.* 1974. No. 6. P. 915—916.
9. Sineva S.I., Sarykh R.V., Zakhryapin S.B. Study of the liquidus and solidus surfaces in the quaternary Fe—Ni—Cu—S system. III. Constructing a meltability diagram and determination of miscibility gap boundaries for the ternary Cu—Ni—S sulfide system. *Russ. Metallurgy*. 2010. No. 5. P. 448—455.
10. Травничек М.Н., Масляницкий И.Н. Изменение структуры медно-никелевых фанштейнов в зависимости от режима охлаждения. *Цвет. металлы*. 1970. No. 10. С. 31—34.
Travnichek M.N., Maslyanitskii I.N. Changes in the structure of copper-nickel Feinstein depending on the cooling mode. *Tsvetnye metally*. 1970. No. 10. P. 31—34 (In Russ.).
11. Власов О.А. Подготовка медно-никелевого фанштейна к разделению на концентраты. Фазовый состав промышленного медно-никелевого фанштейна. В кн.: *Процессы сульфидирования в металлургии*. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2012. С. 136—138.
Vlasov O.A. Preparation of copper-nickel Feinstein for separation into concentrates. The phase composition of the industrial copper-nickel Feinstein. In: *Sulfidation processes in metallurgy*. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2012. P. 136—138 (In Russ.).
12. Рябко А.Г., Гродинский Г.И., Серебряков В.Ф. Оптимизация процесса охлаждения медно-никелевых фанштейнов. В сб. науч. тр.: *Новые направления в пирометаллургии никеля*. Ленинград: Гипроникель, 1980. С. 22—25.
Ryabko A.G., Grodinskii G.I., Serebryakov V.F. Optimization of the cooling process, the copper-nickel Feinstein. In: *New directions in Nickel pyrometallurgy*. Leningrad: Gipronikel', 1980. P. 22—25 (In Russ.).
13. Ерцева Л.Н., Серегин П.С., Фокеева И.Г., Короткова О.В. Изучение распределения микропримесей в фанштейне.

- штейнах комбината «Печенганикель». *Цвет. металлы*. 2002. No. 10. С. 22—25.
- Ertseva L.N., Seregin P.S., Fokeeva I.G., Korotkova O.V.* The study of the distribution of micro-impurities in the Feinstein plant «Pechenganickel». *Tsvetnye metally*. 2002. No. 10. P. 22—25 (In Russ.).
14. *Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н.* Исследование закономерностей кристаллизации файнштейнов с повышенным содержанием меди. *Цвет. металлы*. 2005. No. 7. С. 42—46.
Fokeeva I.G., Tsybulov L.B., Ertseva L.N. Investigation of regularities of crystallization of Feinstein with high copper content. *Tsvetnye metally*. 2005. No. 7. P. 42—46 (In Russ.).
 15. *Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Udoeva L.Yu., Verchinin A.D.* The effect of the microstructure on oxidation of sulfidmetal alloys of cooper and nickel. *Defect Diffus. Forum*. 2011. Vol. 312. P. 306—311.
 16. *Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г.* Флотационное разделение медно-никелевых файнштейнов. В сб.: *Оборудование промышленных предприятий: Справ. изд. в 6 т. Т. 1. Развитие цветной металлургии. Тяжелые цветные металлы*. М.: Теплотехник, 2008. С. 143—146.
Lisienko V.G., Shchelokov Ya.M., Ladygichev M.G. Flotation separation of copper-nickel Feinstein. In: *Equipment of industrial enterprises. Vol. 1. Development of non-ferrous metallurgy. Heavy non-ferrous metals*. Moscow: Teplotekhnika, 2008. P. 143—146 (In Russ.).
 17. *Иванов В.А., Цымбулов Л.Б., Мироевский Г.П.* Совершенствование методик опробования файнштейна АО «Норильская горная компания» в расплавленном и твердом состоянии. М.: ВИНТИ, 2000. No. 5. С. 64—25.
Ivanov V.A., Tsybulov L.V., Miroevskii G.P. Improvement of Feinstein testing technique of JSC «Norilsk Mining Company» in molten and solid state. Moscow: VINITI, 2000. No. 5. P. 64—25 (In Russ.).
 18. *Юсупов Т.С., Кириллова Е.А., Шумская Л.Г.* Структурно-химические особенности минеральных сростков в связи с процессом их дезинтеграторного раскрытия. В сб.: *Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья*. Новосибирск: Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 2016. С. 38—40.
Yusupov T.S., Kirillova E.A., Shumskaya L.G. Structural and chemical features of mineral accretions in connection with the process of their disintegrator disclosure. In: *Resource-saving and environmental protection for the enrichment and processing of mineral raw materials*. Novosibirsk: Institut geologii i mineralogii SO RAN, 2016. P. 38—40 (In Russ.).
 19. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Юшина Т.И.* Флотационное обогащение полезных ископаемых. М.: Горн. книга, 2017.
Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Yushina T.I. Flotation enrichment of minerals. Moscow: Gornaya kniga, 2017 (In Russ.).
 20. *Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G.I. Davenport.* Extractive metallurgy of copper. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 441—445.
 21. *Власов О.А.* Производственные испытания файнштейна, обработанного серой с целью повышения его качества. В сб.: *Процессы сульфидирования в металлургии*. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2012. С. 170—183.
Vlasov O.A. Production tests of Feinstein treated with sulfur to improve its quality. In: *Sulfidation processes in metallurgy*. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2012. P. 170—183 (In Russ.).
 22. *Карамзин В.В., Младецкий И.К., Пилов П.И.* Показатель обогатимости руд. Расчеты технологических показателей обогащения полезных ископаемых: Учеб. пос. 2-е изд. М.: Горн. книга, 2018. С. 53—57, 119—124.
Karamzin V.V., Mladetskii I.K., Pilov P.I. Indicator of ore beneficiation. Calculations of technological indicators of mineral enrichment. Moscow: Gornaya kniga, 2018. P. 53—57, 119—124 (In Russ.).
 23. *Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J.* Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69. No. 1/4. P. 87—100.

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ КЕКОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2020 г. А.В. Крицкий, М.А. Третьяк, К.А. Каримов, С.С. Набойченко

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

Статья поступила в редакцию 18.06.19 г., доработана 11.07.19 г., подписана в печать 15.07.19 г.

При флотационном обогащении медно-порфировых руд месторождений Челябинской области (Южный Урал) получают халькопиритные концентраты состава, мас. %: 21,5 Cu, 24,5 Fe, 26,5 S, 0,4 Pb, 17,6 SiO₂, 1,8 CaO, 2–6 Au (ppm), 20–40 Ag (ppm). Классическая пирометаллургическая технология переработки такого сырья включает автогенную плавку, конвертирование штейна и рафинирование черновой меди. Наиболее перспективной альтернативной технологией переработки халькопиритных концентратов считается автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ), в результате которого образуется кек следующего состава, мас. %: 56–65 Fe₂O₃, 25–30 SiO₂, 2,7 Ca, 0,3–1,0 Cu, 2–7 S, 0,6–0,8 Pb, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm), – выход которого составляет 55–63 %. Стандартный метод цианирования кеков позволяет достичь удовлетворительных показателей извлечения благородных металлов, однако требует организации громоздкого участка их переработки и не решает проблему утилизации остатка, в связи с чем в настоящей работе исследован способ доработки кеков с применением автоклавного кондиционирования (АК) для удаления железа. Показано влияние на результаты этого процесса следующих параметров АК: $t = 110 \pm 210$ °C, исх. H₂SO₄ = 15÷60 г/дм³, $\tau = 45 \pm 120$ мин. Построено статистическое описание операции АК. Предложены условия АК ($t = 110$ °C, исх. H₂SO₄ = 60 г/дм³, $\tau = 60 \pm 100$ мин), при которых выход кека операции АОВ снижается до 30–35 % от массы исходного материала и имеет следующий состав, %: 28–33 Fe₂O₃, 47–53 SiO₂, 2–5 Ca, 0,6–2,0 Cu, 0,8–1,5 Pb, 2–8 S; в то же время содержание благородных металлов в кеке достигает 12–16 Au (ppm) и 80–120 Ag (ppm). Предложены варианты использования продуктов АК.

Ключевые слова: автоклавное окислительное выщелачивание, автоклавное кондиционирование, халькопиритный концентрат, гематитокварцевый кек, удаление железа, выход кека, серная кислота, драгметаллы.

Крицкий А.В. – аспирант, инженер, ассистент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru.

Третьяк М.А. – магистрант кафедры МЦМ, УрФУ.

Каримов К.А. – канд. техн. наук, зав. лабораторией кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: k.a.karimov@urfu.ru.

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, профессор-консультант кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: elg-mtf@yandex.ru.

Для цитирования: Крицкий А.В., Третьяк М.А., Каримов К.А., Набойченко С.С. Кондиционирование кеков окислительного автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-13-18.

Kritskii A.V., Tretyak M.A., Karimov K.A., Naboichenko S.S.

Autoclave treatment of cakes after pressure oxidation leaching of chalcopyrite concentrates

The existing technologies for copper-porphyry ores enrichment, located in deposits in the Urals of Russia, allow the production of chalcopyrite concentrates of the following composition, %: 21.5 Cu, 24.5 Fe, 26.5 S, 0.4 Pb, 17.6 SiO₂, 1.8 CaO, 2–6 Au (ppm), 20–40 Ag (ppm). A conventional technology for processing such concentrates includes autogenous smelting, matte desulfurization and blister copper refining. Pressure oxidation leaching (POX) is considered the most promising alternative technology for chalcopyrite concentrate processing. The POX of concentrates originated from Mikheevskii GOK allow the production a cake of the following chemical composition, %: 56–65 Fe₂O₃, 25–30 SiO₂, 2.7 Ca, 0.3–1.0 Cu, 2–7 S, 0.6–0.8 Pb, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm); mass loss was 37–45 %. A standard method of cake cyaniding provides satisfactory indicators of precious metal extraction, but it requires a cumbersome area to be arranged for their processing and offers no solution for residue disposal. In this regard, this paper investigates the method of subsequent cake processing using autoclave treatment (AT) for iron removal. The study shows how the following parameters affect the results of this process: $t = 110 \pm 210$ °C, H₂SO₄ = 15÷60 g/dm³, $\tau = 45 \pm 120$ min. A statistic description of the AT operation is developed. Recommended AT conditions ($t = 110$ °C, H₂SO₄ = 60 g/dm³, $\tau = 60 \pm 100$ min) allow to obtain the POX cake yield reduced to 30–35 % of the source material with the following composition, %:

28–33 Fe₂O₃, 47–53 SiO₂, 2–5 Ca, 0.6–2.0 Cu, 0.8–1.5 Pb, 2–8 S. At the same time, the content of precious metals in the cake reaches 12–16 Au (ppm) and 80–120 Ag (ppm). Options for using AT products are proposed.

Keywords: pressure oxidation leaching, autoclave treatment, chalcopyrite concentrate, hematite-quartz cake, iron removal, cake yield, sulfuric acid; precious metals.

Kritskii A.V. — postgraduate student, engineer, assistant of the Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru.

Tretyak M.A. — student of the Department of MNFM, UrFU.

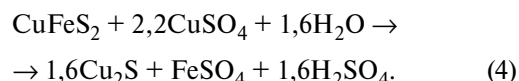
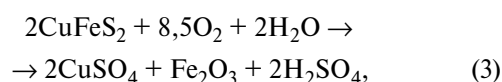
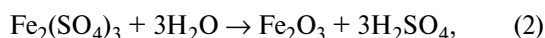
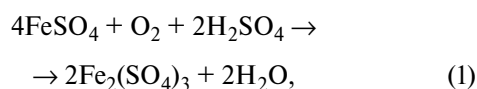
Karimov K.A. — Cand. Sci. (Tech.), head of laboratory of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: k.a.karimov@urfu.ru.

Naboichenko S.S. — Dr. Sci (Tech.), professor-consultant of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: elg-mtf@yandex.ru.

Citation: Kritskii A.V., Tretyak M.A., Karimov K.A., Naboichenko S.S. Autoclave treatment of cakes after pressure oxidation leaching of chalcopyrite concentrates. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 13–18 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-13-18.

Введение

Современные технологии флотационного обогащения медных руд позволяют получать халькопиритные концентраты с содержанием меди 20–30 % в зависимости от минералогического состава сырья и тонины измельчения руды [1, 2]. Наиболее распространенный метод переработки халькопиритных концентратов включает автогенную плавку, конвертирование штейна и рафинирование черновой меди [3]. Среди гидрометаллургических подходов [4–10] к переработке халькопиритных концентратов наиболее перспективным считается автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) [11–14]. Высокотемпературный режим АОВ свыше 200 °С приводит к полному окислению компонентов халькопиритного концентрата [3] с образованием сульфатов меди (II) и железа (II). Сульфидная сера окисляется до сульфатной, большая часть растворенного железа (II) окисляется до трехвалентного (уравнение (1)) и гидролизует в виде гематита (уравнение (2)). Суммарная реакция процесса АОВ описывается уравнением (3) [3]. В ряде источников ступенчатый механизм окисления ионов (II) железа с последующим гидролитическим осаждением ионов железа (III) в форме гематита называют процессом «Hematite» [15–18].



При переработке халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа (Южный Урал) с применением высокотемпературного АОВ [19] ($t = 190 \div 220$ °С, $P_{\text{O}_2} = 4 \div 6$ атм, $\tau = 120$ мин) образуется гематитокварцевый кек (кек) следующего состава, %: 39 Fe, 15,3 Si, 2,6 Al, 2,7 Ca, 0,3–1,0 Cu, 5,6 S, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm). Выход его составляет 55–63 %, а основными компонентами являются Fe₂O₃ (56–65 %) и SiO₂ (25–30 %).

Согласно работам [20, 21] возможно использование насыщенного медного раствора операции АОВ для гидротермальной обработки (ГТО) халькопиритного концентрата (уравнение (4)) и получения халькозинового концентрата, впоследствии направляемого в классический пирометаллургический цикл получения меди. Применение такой схемы не требует контроля содержания железа на стадии АОВ, поскольку на стадии ГТО железо концентрируется в растворе и затем выделяется в самостоятельный продукт (например, водный сульфат железа). Таким образом, «хвостом» описанного метода являются кеки стадии АОВ, содержащие благородные металлы.

Для уменьшения выхода кека АОВ, а значит, повышения содержания благородных металлов предлагали различные способы селективного растворения оксидов железа, в том числе с использованием диоксида серы [22, 23].

Нами предложен более интенсивный, не требующий токсичных реагентов способ доработки кеков — автоклавное выщелачивание в растворах

серной кислоты, названный автоклавным кондиционированием (АК).

Материалы и методы

Использовали халькопиритный концентрат, полученный при обогащении медно-порфировой руды Михеевского месторождения (Южный Урал). Химический и фазовый составы концентрата приведены в табл. 1. Представленный концентрат характеризуется повышенным содержанием кварца и низкой долей пирита.

Фазовый и химический составы концентрата и кеков определяли с помощью оптической и сканирующей электронно-оптической микроскопии — SEM (Carl Zeiss Sigma VP, ZEISS Microscopy), рентгеновской дифракции — XRD (XRD-7000, SHIMADZU), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой — ICP-ES (iCAP 6500 Duo, Thermo Electron Corp.) — после полного растворения образцов. Анализ содержания компонентов растворов проводили с применением ICP-ES; серную кислоту анализировали титрованием.

При выполнении опытов по АК придерживались следующей последовательности проведения операций:

- предварительная операция АОВ пробы халькопиритного концентрата при следующих параметрах: $t = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5 атм; $P = 5\text{ атм}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 15 \div \pm 60\text{ г/дм}^3$; $\text{Cu}_{\text{исх}} = 5\text{ г/дм}^3$; $\tau = 120\text{ мин}$; $\text{Ж/Т} = 6$; $v = 800\text{ об/мин}$;

- сброс давления кислорода и установка требуемой температуры;

- операция АК в нейтральной атмосфере.

Опыты по АК проводили в титановом автоклаве (1 л) при температуре $110\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности опыта $5\text{--}120\text{ мин}$. Изменение величины

концентрации серной кислоты на стадии АК кека достигалось путем варьирования кислотности перед началом стадии АОВ ($15\text{--}60\text{ г/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$).

Концентрат обезвоживали в сушильном шкафу при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч перед обработкой в автоклаве. Навеску халькопиритного концентрата взвешивали с помощью аналитических весов (OHAUS Pioneer, PA214C). Исходный раствор готовили из реагентов ЧДА и анализировали на содержание H_2SO_4 . Автоклав герметизировали и опрессовывали азотом (при давлении 10 атм). После удаления азота автоклав нагревали до требуемой температуры и подавали кислород в реактор до заданного давления для проведения стадии АОВ. В конце операции АОВ перекрывали клапан подачи кислорода, автоклав охлаждали проточной водой, а общее давление снижали до давления паров воды при заданной температуре (табл. 2) — этот момент являлся началом стадии АК. По окончании стадии АК автоклав охлаждали до комнатной температуры, после чего из него удаляли пульпу, фильтровали и измеряли объем фильтрата. Кек стадии АК промывали дистиллированной водой и сушили в печи ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 ч), затем взвешивали и анализировали. Промывную воду объединяли с фильтратом.

Результаты опытов обобщены и проанализированы с использованием статистических программ и программ моделирования (Statgraphics Centurion XVIII (18.1.06); MODDE Pro (12.1.0.5491)). Параметры стадии АОВ, за исключением исходной концентрации серной кислоты, поддерживали постоянными. При АК кеков исследовали влияние температуры ($110\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$) и исходной концентрации серной кислоты ($15\text{--}60\text{ г/дм}^3$) на изменение выхода кека. Продолжительность (45 мин) при АК на протяжении матричной серии опытов оставалась постоянной (табл. 2).

Таблица 1
Химический и фазовый составы халькопиритного концентрата

Химический состав, мас. %								
Cu	Fe	S	Pb	SiO ₂	CaO	Au, ppm	Ag, ppm	Прочее
21,5	24,5	26,5	0,4	17,6	1,8	2–6	20–40	9,8
Фазовый состав, мас. %								
CuFeS ₂	FeS ₂	Cu ₅ FeS ₄	MoS ₂		SiO ₂		Прочее	
62	9	3	0,2		16,2		9,6	

Таблица 2

Условия и результаты опытов по АК кеков АОВ

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{ г/дм}^3$	Выход кека, мас. %
1	200	60	53,7
2	160	40	51,5
3	160	40	50,8
4	110	40	45,58
5	210	40	55,25
6	120	60	40,0
7	160	40	51,2
8	160	15	56,7
9	120	15	55,03
10	200	15	59,9
11	160	60	44,15

Длительность балансовых и кинетических опытов была увеличена до 120 мин.

В кинетических опытах ($\tau = 120$ мин) отбирали пробы при работающей мешалке.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам, приведенным в табл. 2 (опыты 1, 6, 11), увеличение температуры АК приводит к повышению выхода кека — при постоянной концентрации серной кислоты (60 г/дм^3) его выход возрастает с 40 до 53,7 %. Аналогичную зависимость наблюдали при увеличении температуры АК со 120 до 200 $^\circ\text{C}$ при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 40 \text{ г/дм}^3$ в

опытах 2, 4 и 5. Тенденция сохраняется и при пониженной концентрации серной кислоты (опыты 8, 9 и 10). Подобная зависимость может объясняться развитием процесса гидролиза железа при повышенных температурах даже в условиях дефицита окислителя.

Увеличение исходного содержания серной кислоты с 15 до 60 г/дм^3 при $t = 200 ^\circ\text{C}$, напротив, позволяет снизить выход кека с 59,9 до 53,7 % (опыты 1, 5 и 10). Аналогичная тенденция наблюдается при повышении H_2SO_4 при 160 $^\circ\text{C}$ (опыты 2, 8, 11) и 120 $^\circ\text{C}$ (опыты 4, 6, 9).

Полученные данные были обобщены графически (рис. 1) и математически:

$$M = 89,9 - 0,4t - 0,49H + 0,0012t^2 + 0,0024tH - 0,00197H^2, \quad (5)$$

где M — выход кека АК, %; t — температура (110—210 $^\circ\text{C}$); H — исходное содержание серной кислоты ($15\text{—}60 \text{ г/дм}^3$).

Получено значение коэффициента $R^2 = 0,96$.

Таким образом, наиболее эффективными условиями операции АК являются высокое содержание серной кислоты в исходном растворе ($>40 \text{ г/дм}^3$) и низкая температура ($<160 ^\circ\text{C}$).

В следующих опытах уточняли влияние температуры на выход кека АК в диапазоне 110—160 $^\circ\text{C}$ при выбранных условиях ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 60 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 45$ мин). Полученные результаты представлены на рис. 2. Показатели выхода кека совпадают с расчетными по уравнению (5), предел погрешности составляет ± 3 %, что подтверждает адекватность параметрической зависимости для данного типа сырья.

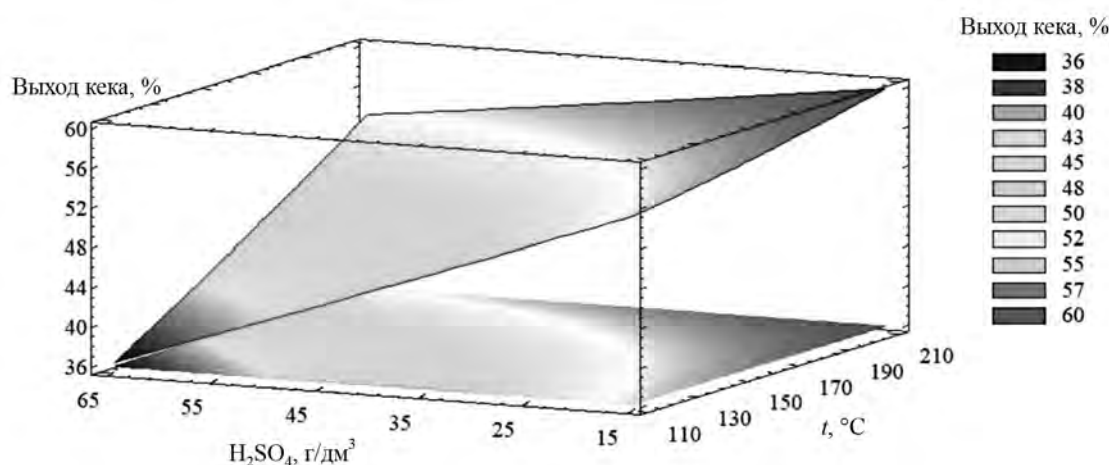


Рис. 1. Графическое описание процесса АК кеков

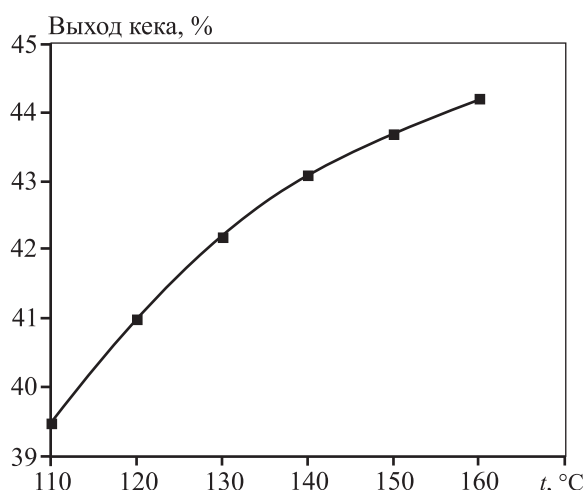


Рис. 2. Зависимость выхода кека операции АК от температуры

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 60 \text{ г/дм}^3$; $\tau = 45 \text{ мин}$

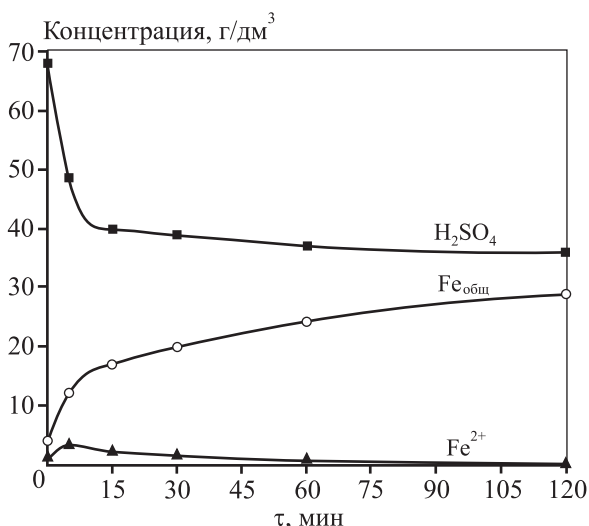


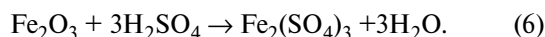
Рис. 3. Кинетическое исследование операции АК

$t = 110 \text{ °C}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 60 \text{ г/дм}^3$; $\tau = 120 \text{ мин}$

Балансовые опыты по АК кеков стадии АОВ проводили при $t = 110 \text{ °C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 60 \text{ г/дм}^3$ и увеличенной продолжительности ($\tau = 120 \text{ мин}$). Конечное содержание $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и H_2SO_4 стабилизировалось на уровне 27 и 41,5 г/дм³ соответственно. Основными фазами кека операции АК являются Fe_2O_3 (28–33 %) и SiO_2 (47–53 %), выход кека составил 34 %, его химический состав был следующим, мас. %: 21,9 Fe; 24,3 Si; 2–5 Ca; 0,6–2,0 Cu; 0,8–1,5 Pb; 2–8 S; 12–16 Au (ppm); 80–120 Ag (ppm).

По данным кинетических опытов (рис. 3) наиболее интенсивное растворение железа происходит в первые 5 мин операции АК, в том числе во время охлаждения автоклава с 220 до 110 °C. Да-

лее концентрация железа постепенно, в течение 60 мин, повышалась с 14,6 до 27 г/дм³ $\text{Fe}_{\text{общ}}$. В свою очередь, содержание серной кислоты постепенно снижалось с 48,6 до 37,6 г/дм³ в связи с протеканием реакции



На протяжении всего процесса наблюдали снижение содержания ионов Fe^{2+} в растворе.

Заключение

Предложены параметры автоклавного кондиционирования ($t = 110 \text{ °C}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 60 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 60\div 100 \text{ мин}$) для снижения выхода кека операции автоклавного окислительного выщелачивания до 30–34 % от массы исходного концентрата. Основными компонентами кека после АК являются Fe_2O_3 (28–33 %) и SiO_2 (47–53 %); химический состав, мас. %: 21,9 Fe, 24,3 Si, 2–5 Ca, 0,6–2,0 Cu, 0,8–1,5 Pb, 2–8 S. Содержание благородных металлов в гематитокварцевом кеке достигает (ppm) 12–16 Au и 80–120 Ag. Железосодержащие растворы предлагается утилизировать одним из известных способов (нейтрализация известью, гематит-процесс, упаривание).

Авторы выражают благодарность коллективам центральной лаборатории АО «Уралгидромет», исследовательского центра АО «Уралэлектромедь» и кафедры физико-химических методов анализа УрФУ за помощь в выполнении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 18-19-00186).

Литература/References

1. Graeme J., Jameson E. Coarse chalcopryrite recovery in a universal froth flotation machine. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 134. P. 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.024>.
2. Chipfunhua D., Chipfunhua D., Bournivalc G., Dickieb S., Atac S. Performance characterisation of new frothers for sulphide mineral flotation. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 131. P. 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.014>.
3. Dreisinger D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 83. P. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.032>.
4. Tanda B., Eksteen J., Oraby E., O'Connor G. The kinetics of chalcopryrite leaching in alkaline glycine/glycinate

- solutions. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 135. P. 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.035>.
5. Zhao H., Zhang X., Qian L., Sun M., Yang Y., Zhang Y., Wang J., Kim H., Qiu G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 136. P. 140–154. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.014>.
 6. Marsden J., Wilmot J., Hazen N. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. I: Chemistry and initial process development. *Min. Metall. Explor.* 2007a. Vol. 24 (4). P. 193–204. <https://doi.org/10.1007/bf03403368>.
 7. Watling H. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure. 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 140. P. 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.013>.
 8. Watling H.R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure. 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 146. P. 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013>.
 9. Schippers A., Hedrich S., Vasters J., Drobe M., Sand W., Willscher S. Biomining: metal recovery from ores with microorganisms. *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* 2013. Vol. 1. P. 1–47. DOI: 10.1007/10_2013_216.
 10. Padilla R., Vega D., Ruiz M. Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 86. P. 80–88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.10.006.
 11. McDonald R., Muir D. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 86. P. 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.11.015>.
 12. Marsden J., Wilmot J., Hazen N. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. II. Development of direct electrowinning and an acid-autogenous process. *Min. Metall. Explor.* 2007b. Vol. 24 (4). P. 205–217. <https://doi.org/10.1007/BF03403369>.
 13. Marsden J., Wilmot J., Mathern D. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. III. Commercial demonstration at Bagdad, Arizona. *Min. Metall. Explor.* 2007c. Vol. 24 (4). P. 218–225. <https://doi.org/10.1007/BF03403371>.
 14. Marsden J., Wilmot J., Smith R. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. IV. Application at Morenci, Arizona. *Min. Metall. Explor.* 2007d. Vol. 24 (4). P. 226–236. <https://doi.org/10.1007/BF03403371>.
 15. Cheng T., Demopoulos G., Shibachi Y., Masuda H. The precipitation chemistry and performance of the Akita hematite process — An integrated laboratory and industrial scale study. In: *Electrometallurgy and environmental hydrometallurgy*: Proc. Hydrometallurgy Intern. Symp. (Vancouver, Canada). TMS. 2003. Vol. 2. P. 1657–1674.
 16. Umetsu V., Tozawa K., Sasaki K. The hydrolysis of ferric sulfate solutions at elevated temperatures. *Canad. Metall. Quart.* 1977. Vol. 16. P. 111–117.
 17. Ismael M., Carvalho J. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16 (1). P. 31–39.
 18. Onozaki A., Sato K., Kuramochi S. Effect of some impurities on iron precipitation at the Iijima Zinc Refinery. In: *Iron control in hydrometallurgy*. Eds. J.E. Dutrizac, A.J. Monhemius. West Sussex (England): Ellis Horwood Limited, 1986. Vol. 1. P. 742–752.
 19. Крицкий А.В., Набойченко С.С. Автоклавное окислительное выщелачивание халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа в сернокислых средах. *Цвет. металлы*. 2019. No. 8. С. 12–17.
 20. Kritskii A.V., Naboichenko S.S. Autoclavic oxidative leaching of the chalcopyrite concentrate of the Miheevsky mining and processing plant in sulfuric acid media. *Tsvetnye metally*. 2019. No. 8. P. 12–17 (In Russ.).
 21. Неустроев В.И., Набойченко С.С., Худяков И.Ф. Гидротермальная обработка полиметаллических халькопиритных концентратов сульфатом меди. *Цвет. металлы*. 1982. No. 6. С. 40–43.
 22. Neustroev V.I., Naboichenko S.S., Khudyakov I.F. Hydrothermal treatment of polymetallic chalcopyrite concentrates with copper sulfate. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 6. P. 40–43 (In Russ.).
 23. Набойченко С.С., Неустроев В.И., Пинигин В.К., Худяков Ф.И. О гидротермальном взаимодействии халькопирита с сульфатом меди. *Цвет. металлы*. 1978. No. 4. С. 8–11.
 24. Naboichenko S.S., Neustroev V.I., Pinigin V.K., Khudyakov I.F. About the hydrothermal interaction of chalcopyrite with copper sulfate. *Tsvetnye metally*. 1978. No. 4. P. 8–11 (In Russ.).
 25. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами. *Фундамент. исследования*. 2013. No. 1. С. 422–427.
 26. Stas' N.F. Studies on interaction of iron ores with acids. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2013. No. 1. P. 422–427 (In Russ.). <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30964>.
 27. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Пичугина Н.М., Степанов В.М. Использование вероятностного подхода для описания кинетических кривых растворения и выщелачивания магнетита. *Изв. МГТУ «МAMI»*. 2009. No. 1 (7). С. 166–173.
 28. Artamonova I.V., Gorichev A.D., Izotov A.D., Pichugina N.M., Stepanov V.M. Using a probabilistic approach to describe the kinetic curves of dissolution and leaching of magnetite. *Izvestiya MSTU «MAMI»*. 2009. No. 1 (7). P. 166–173 (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-veroyatnostnogo-podhoda-dlya-opisaniya-kineticheskikh-krivyh-rastvoreniya-i-vyschelachivaniya-magnetita>.

ОСОБЕННОСТИ ЦЕМЕНТАЦИИ ЗОЛОТА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМИ ЦИНКОВЫМИ ПОРОШКАМИ В РЕЖИМЕ ПЕРКОЛЯЦИИ

© 2020 г. **К.Д. Наумов, В.Г. Лобанов**

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

Статья поступила в редакцию 18.06.19 г., доработана 02.09.19 г., подписана в печать 05.09.19 г.

Изучены физико-химические особенности дендритных цинковых порошков и их влияние на показатели цементационного осаждения золота из цианистых растворов. В лабораторных условиях получены 3 цинковых порошка методом электроэкстракции при различных условиях, различающиеся по крупности и площади удельной поверхности. Свойства полученных цинковых порошков и порошка, применяемого для цементации золота в настоящее время, оценены методами SEM (Jeol JSM-6390LA), BET (Gemini VII 2390) и лазерной дифракцией (Sympatec HELOS & RODOS). Показано, что электролизные порошки обладают высокой удельной площадью поверхности (в 1,3–2,6 раз больше) и низкой насыпной плотностью (в 3,1–3,8 раз меньше) относительно цинкового порошка, используемого сейчас для цементации золота. Обнаружено, что за счет особых физических свойств электролизные порошки имеют низкое гидравлическое сопротивление, что дает возможность отказаться от внесения инертных добавок при цементации, увеличить производительность агрегатов и уменьшить нагрузку на оборудование. Отказ от применения инертных добавок дополнительно обеспечит повышение содержания золота в получаемом цементате. Дендритная форма полученных цинковых порошков компенсирует высокую крупность, что позволяет осаждать золото с высокой эффективностью. При длительном цикле цементации участок эффективного осаждения золота (извлечение более 97 %) у электролизного порошка оказался короче, чем у мелкодисперсного, используемого в данное время. Однако на практике цикл цементации всегда ограничен пропускной способностью мелкодисперсного порошка, и полностью реализовать потенциал цинка не представляется возможным. В разгружаемом цементате, как правило, содержится 25–35 % неизрасходованного цинка. Проведенные исследования показывают эффективность применения электролизного цинкового порошка для цементации золота из цианистых растворов.

Ключевые слова: золото, цинк, дендритный порошок, цементация, электроэкстракция, Меррилл-Кроу, перлит.

Наумов К.Д. — инженер кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ
(620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Лобанов В.Г. — канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Для цитирования: Наумов К.Д., Лобанов В.Г. Особенности цементации золота электролизными цинковыми порошками в режиме перколяции. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 19–26.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-19-26.

Naumov K.D., Lobanov V.G.

Features of gold cementation in percolation mode by electrolytic zinc powders

The study covers physicochemical features of dendritic zinc powders and their effect on gold cementation from cyanide solutions. Three zinc powders were obtained in a laboratory environment by electroextraction at different conditions, and these powders featured various particle size and specific surface area. The properties of zinc powders obtained and powder currently used for gold cementation were evaluated using SEM (Jeol JSM-6390LA), BET (Gemini VII 2390) and laser diffraction (Sympatec HELOS & RODOS) methods. It is shown that electrolytic powders have high specific surface area (1.3–2.6 times more) and a low bulk density (3.1–3.8 times less), relative to zinc powder currently used for gold cementation. It was found that due to specific physical properties electrolytic powders have low hydraulic resistance, which eliminates the need for inert additives introduced during cementation, increases unit capacity and reduces the load on equipment. Inert additives elimination will additionally increase the gold content in the resulting product. The dendritic morphology of zinc powders obtained compensates high particle size resulting in the high efficiency of gold precipitation. At the long cementation cycle the effective gold deposition area (with gold extraction of more than 97 %) turned out to be shorter for electrolytic powder compared to fine powder currently used. However, in practice, the cementation cycle is always limited by fine powder throughput and it is not possible to achieve the full zinc potential. The resulting cementation

product usually contains 25–35 % of unused zinc. These studies show the effectiveness of using electrolytic zinc powder for gold cementation from cyanide solutions.

Keywords: gold, zinc, dendritic powder, cementation, electroextraction, Merrill-Crowe, perlite.

Naumov K.D. – engineer of the Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Lobanov V.G. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: lobanov-vl@yandex.ru.

Citation: Naumov K.D., Lobanov V.G. Features of gold cementation in percolation mode by electrolytic zinc powders. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 19–26 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-19-26.

Введение

Цианистое выщелачивание остается самым распространенным методом извлечения золота в отечественной и мировой практике переработки золотосодержащего сырья. Важнейшая стадия этой технологии — извлечение золота из продуктивных растворов. Одним из распространенных подходов является цементация, в качестве преимуществ которой можно выделить высокую скорость процесса и возможность за одну стадию получить продукт, содержащий металлическое золото. Совершенствование процессов цементации должно быть направлено на разработку условий использования более дешевых цементирующих металлов и дисперсных систем на их основе, снижение удельных расходов, получение более кондиционных цементных осадков.

Технологическое исполнение процесса цементации, как правило, основано на перколяционной модели взаимодействия цементирующего металла и золотосодержащего раствора. Наибольшее распространение получил процесс Меррилл-Кроу [1, 2], предусматривающий фильтрацию продуктивного раствора через смесь освинцованного тонкодисперсного цинкового порошка и инертной пористой добавки (перлит, диатомовая земля, кизельгур).

При анализе особенностей технологии цементации тонкодисперсным цинковым порошком необходимо отметить ряд негативных аспектов. Цементация на установках Меррилл-Кроу проводится в циклическом режиме. Принудительную подачу на пресс-фильтр продуктивного раствора с внесенными в него освинцованным цинком и инертной добавкой осуществляют до тех пор, пока по производственным причинам не появляется необходимость остановки и разгрузки цементата. Чаше остановка происходит при чрезмерном нарастании гидравлического сопротивления осадков на фильтрующей поверхности. Самозапирание сис-

темы ограничивает толщину слоя и продолжительность цикла цементации. Вместе с тем периодически, в связи с операционными ошибками при дозировании перлита и смешении его с цинковым порошком, возникают ситуации, когда фильтры запираются уже на первые сутки процесса цементации. После снятия цементата и регламентной регенерации фильтроткани установку вновь приводят в рабочее состояние и возобновляют подачу раствора. Указанный характер работы обуславливает повышенные трудозатраты на обслуживание и расход электроэнергии (для работы нагнетающих насосов).

Важной особенностью рассматриваемой технологии является необходимость большой площади фильтрования и значительных габаритов установки. Большая площадь фильтрования обусловлена малой толщиной слоя цементного осадка, которая на практике не превышает 5–10 мм.

При использовании тонкодисперсных порошков указанные проблемы неустранимы. Крупнодисперсные порошки, получаемые методами дистилляции или диспергации расплава, имеют существенно меньшую удельную площадь поверхности, скорость цементации и полнота осаждения золота при их применении недопустимо малы.

Использование крупнодисперсных порошков, обладающих при этом высокой удельной площадью поверхности, может решить проблему самозапирания цементирующего слоя. Получить такие цинковые порошки возможно электроэкстракцией из щелочных растворов. Щелочное выщелачивание с последующей электроэкстракцией цинка в последнее время изучается применительно к переработке техногенного сырья (пыли сталеплавильных агрегатов, вельц-возгоны) [3–7]. За счет этого может быть достигнуто снижение стоимости металла-цементатора.

Ранее показана эффективность осаждения золота дендритными цинковыми порошками из растворов выщелачивания гравитационных концентратов [8, 9]. Цель настоящей статьи — исследование физико-химических особенностей дендритных порошков в сравнении с мелкодисперсными, применяемыми в настоящее время, а также изучение влияния этих особенностей на показатели цементационного осаждения золота.

Физико-химические свойства изучаемых цинковых порошков

В рамках работы были исследованы следующие порошки:

— цинковый марки ПЦР-0, используемый в промышленных условиях для цементации золота на золотоизвлекательных фабриках, полученный конденсацией паров при дистилляции цинка марки Ц0 (далее обозначен как традиционный порошок);

— цинковый, полученный по технологии электроэкстракции из щелочных растворов (далее указывается как электролизный или дендритный).

Физические свойства электролизных порошков могут значительно варьироваться в зависимости от условий электроэкстракции и состава исходного раствора [10—21]. Для составления картины влияния физических свойств электролизных порошков на показатели осаждения золота были получены 3 образца при различных режимах электроэкстракции (табл. 1). В качестве электродов использовали магниевую (катод) и стальную (анод) пластины. Выбор материала катода обусловлен высоким перенапряжением выделения водорода и отсут-

Таблица 1

Режимы получения электролизных порошков

Электролизный порошок	Концентрация в растворе, моль/дм ³		Плотность тока, кА/м ²
	цинка	щелочи	
1	0,15	10,0	2,0
2	0,15	10,0	0,5
3	0,15	2,5	0,5

ствием компактного слоя первоначально восстанавливающегося цинка [22].

Морфология порошков определена методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390LA, Jeol, Япония). Электролизные порошки имеют характерную дендритную форму (рис. 1). Гранулометрические характеристики порошков оценивали на лазерном анализаторе частиц «HELOS & RODOS» (Sympatec, Германия).

Поверхностные характеристики порошков определяли методом БЭТ на автоматическом анализаторе площади поверхности и пористости «Gemini VII 2390» (Micromeritics, США). Измерение насыпной плотности было выполнено на волюметре Скотта. Содержание металлического цинка оценивали растворением в соляной кислоте навески порошка и анализом полученного раствора. Свойства полученных порошков представлены в табл. 2.

Наиболее значимым отличительным признаком электролизных порошков является их высокая удельная площадь поверхности — в 1,3—2,6 раз больше, чем у традиционного порошка, несмотря на превосходящую среднюю крупность частиц.

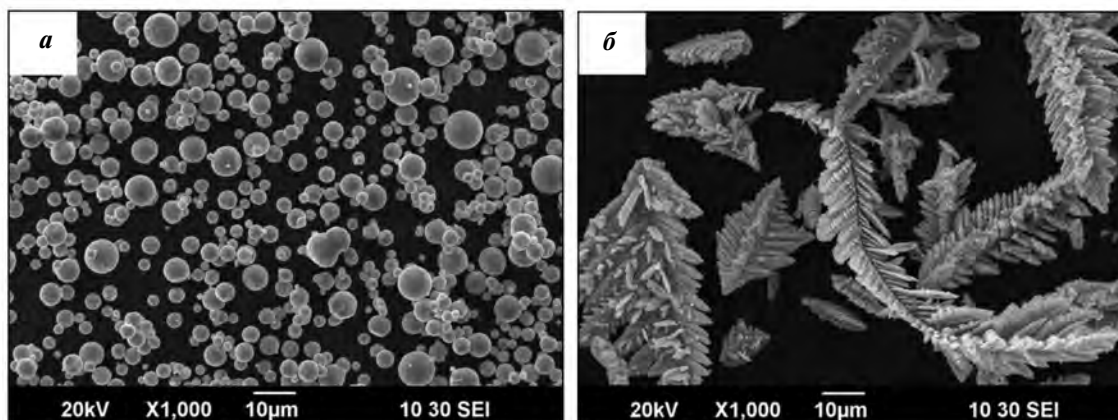


Рис. 1. Микрофотоснимки цинковых порошков (увеличение 1000×)

a — традиционный порошок; *б* — электролизный ($d = 39$ мкм)

Таблица 2

Физико-химические свойства изучаемых порошков

Порошки	Насыпная плотность ρ , г/см ³	Средний размер частиц порошка d , мкм	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Содержание металлического цинка в порошке, %
Традиционный	2,51	5	1,16	98,5
Электролизные:				
1	0,81	39	3,02	91,0
2	0,77	71	2,10	91,3
3	0,66	108	1,46	91,5

Для оценки непродуктивной активности цинковых порошков была изучена динамика растворения навески цинка (0,1 г) при температуре 25 °С и интенсивном перемешивании в модельном щелочном растворе объемом 0,1 дм³ при отсутствии кислорода (рис. 2). Кислород удаляли из раствора добавлением Na₂SO₃.

Скорость растворения электролизных порошков, превосходящая таковую традиционного порошка, в данных условиях может быть объяснена, в первую очередь, большим содержанием окисленного цинка. Повышенная концентрация окисленного цинка в дендритных порошках в рамках настоящих исследований, по-видимому, обусловлена особенностями его хранения. При изучении закономерностей получения цинковых порошков методом электроэкстракции указанному фактору следует уделить дополнительное внимание. Растворение металлического (не окисленного) цинка в данных условиях затруднительно, поскольку

окислительный потенциал системы снижен за счет удаления растворенного кислорода и отсутствия ионов цветных металлов.

Методика проведения исследований по цементации

В лабораторных исследованиях использовали модельные и реальный (производственный) растворы. Модельные растворы приготовлены растворением навески чистого золота в щелочном цианистом растворе. Реальный производственный раствор является продуктом выщелачивания золотосодержащих концентратов.

Анализ исходных и маточных растворов на содержание золота, цинка и сопутствующих цветных металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «novAA 300» (Analytic Jena, Германия). Значение pH контролировали прибором pH-410(Аквилон, г. Москва).

В соответствии с практикой цементации, для предотвращения повышенного расхода цинка из растворов удаляли растворенный кислород (добавлением Na₂SO₃). Изучаемые цинковые порошки освинцовывали перед загрузкой в лабораторную установку. Освинцевание проводили путем цементационного осаждения свинца на поверхности цинка. Свинец вводили в щелочной раствор виде ацетата свинца (Pb(CH₃COO)₂) при расходе 10 % от массы цинка.

К традиционному порошку на стадии освинцевания добавляли перлит, для того чтобы сравнить высоту цементирующего слоя и обеспечить проницаемость слоя для раствора. В опытах с порошками, полученными электроэкстракцией из щелочных растворов, перлит не добавляли.

Лабораторные исследования проводили на цилиндрической установке с ложным днищем, ими-

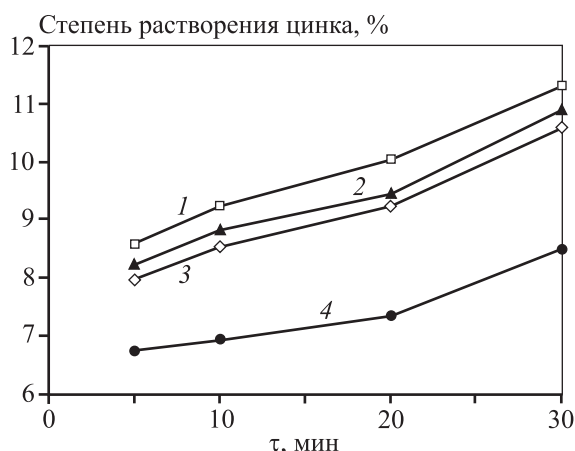


Рис. 2. Динамика растворения цинковых порошков в щелочном растворе (0,04 моль/дм³ NaCN, pH = 11)

1–3 – электролизные порошки; 4 – традиционный d , мкм: 1 – 39, 2 – 71, 3 – 108

тирующей работу технологий, основанных на перколяции раствора через слой цинка.

Раствор в лабораторную установку подавали непрерывно перистальтическим насосом, в результате чего он просачивался через слой цинка и вытекал из нижней части цементатора. Через заданные промежутки времени отбирали исходящий из установки маточный раствор и анализировали его на содержание металлов.

Результаты цементации

Обнаружено, что электролизный порошок обладает значительно меньшим гидравлическим сопротивлением.

Замеры пропускной способности порошков проводили на установке с пористостью ложного днища 16–40 мкм и диаметром 20 мм при постоянном давлении продуктивного раствора 0,01 МПа (рис. 3). Масса навески порошка составляла 1 г. Применяли раствор с высоким содержанием цветных металлов. При пропускании щелочного раствора, содержащего ионы золота, серебра, меди, состояние порошка меняется по причине протекания реакций растворения и контактного вытеснения, что увеличивает гидродинамическое сопротивление цементирующего слоя. Для сравнения с традиционным цинковым порошком использовали наиболее мелкодисперсный из име-

ющихся электролизных порошков (крупностью 39 мкм), поскольку он характеризуется наибольшей вероятностью к запырению фильтровальной поверхности.

В условиях производства удельная производительность установок (скорость фильтрации раствора) варьируется вблизи значения $1,5 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$, при этом давление раствора в системе при необходимости может нагнетаться до 1 МПа, а общее содержание ионов цветных металлов составляет 5–10 ммоль/дм³. На практике цикл эффективной работы установок Меррилл-Кроу длится до недели; в конце цикла фильтры снижают пропускную способность, производительность установок падает. Продление кампании цементаторов не является актуальной задачей, поскольку своевременное снятие товарного цементата необходимо по экономическим причинам. Однако за счет применения дендритного порошка можно добиться роста производительности агрегатов, увеличив толщину слоя порошка, без повышения нагрузки на насосное оборудование. Гидравлическая проницаемость электролизного порошка в начальной стадии превышает пропускную способность традиционного порошка с перлитом в 1,3 раза, что также дает возможность применять аппаратуру меньшей мощности (как следствие и меньшей стоимости) для создания требуемого давления в системе.

Одним из ключевых технологических параметров процесса цементации в проточном режиме является удельная скорость подачи раствора. Исследование влияния данного показателя на степень извлечения золота представлено на рис. 4. Высота слоя была зафиксирована для всех порошков (5 мм). Для определения степени извлечения золота отбирали пробу исходящего маточного раствора через 10 мин после начала эксперимента (после многократного обновления раствора в объеме установки).

Из данных, приведенных на рис. 4, следует, что все цинковые порошки при скоростях подачи раствора более чем $1,7\text{--}2,0 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ и низкой продолжительности контакта раствора с цинком начинают осаждать золото с меньшей эффективностью. Показано, что различие в остаточной концентрации золота коррелируется с удельной площадью поверхности изучаемых порошков. Наибольшее значение степени извлечения золота у электролизного порошка крупностью 39 мкм с $S_{\text{уд}} = 3,02 \text{ м}^2/\text{г}$ дало основание рассматривать дан-

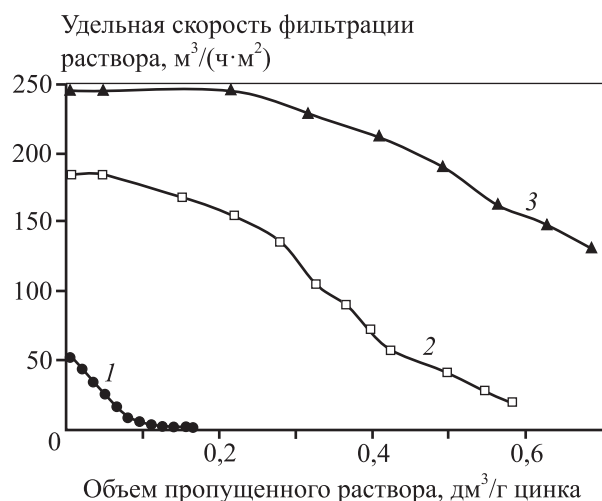


Рис. 3. Пропускная способность порошков ($284,3 \text{ мкмоль/дм}^3 \text{ Au}^+$; $\Sigma C_{\text{цв.мет}} \sim 10 \text{ ммоль/дм}^3$; $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCN}$, $\text{pH} = 11,1$)

1 – традиционный порошок без перлита

2 – традиционный порошок с добавлением перлита

3 – электролизный порошок ($d = 39 \text{ мкм}$) без перлита

ный порошок как наиболее подходящий среди остальных электролизных порошков для цементации золота.

По мере осаждения золота и цветных металлов цинковые порошки расходуются, по этой причине равновесное извлечение золота (максимально достижимое в заданных условиях, при котором ведут цементацию на практике) со временем начинает снижаться, концентрация золота в исходящем маточном растворе увеличивается.

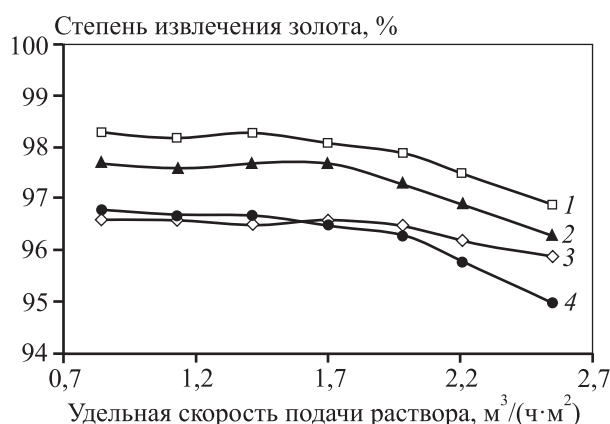


Рис. 4. Влияние удельной скорости подачи раствора при цементации в режиме перколяции на степень извлечения золота (50,8 мкмоль/дм³ Au⁺; 0,04 моль/дм³ NaCN, pH = 11)
1–3 – электролизные порошки, 4 – традиционный
d, мкм: 1 – 39, 2 – 71, 3 – 108

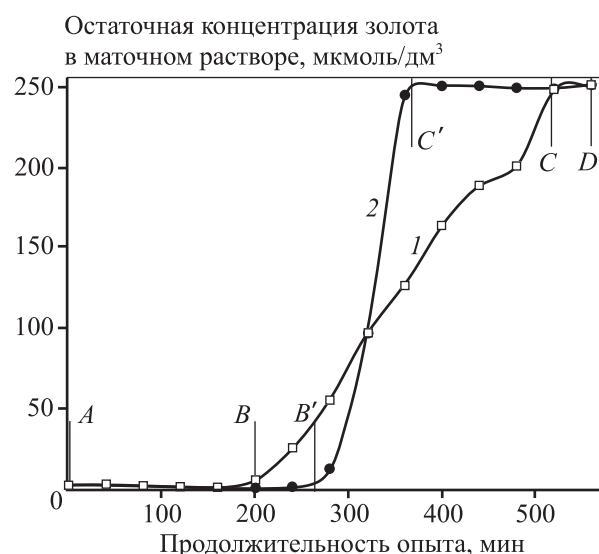


Рис. 5. Динамика цементации золота по мере расходования порошка (253,8 мкмоль/дм³ Au⁺; 0,04 моль/дм³ NaCN, pH = 11)
1 – электролизный порошок (d = 39 мкм), 2 – традиционный

Характер изменения концентрации золота в исходящем растворе при длительном цикле цементации электролизным ($d = 39$ мкм) и традиционным порошками представлен на рис. 5.

Удельную скорость подачи раствора для обоих порошков поддерживали на уровне $1 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ на протяжении всей продолжительности эксперимента. Как следует из приведенных данных, традиционный и электролизный цинковые порошки на первом этапе проявляют сопоставимые свойства: и в том и другом случаях степень осаждения золота в рабочем режиме (участки AB и AB') превышает 97 %. По мере срабатывания порошков выявляются отличия в динамике осаждения (участки BC и B'C'): при использовании традиционного порошка через 260 мин от начала эксперимента происходит резкий рост содержания золота в маточном растворе (проскок), после чего цементация прекращается, а при осаждении электролизным порошком повышение концентрации золота в растворе более плавное, однако снижение степени извлечения начинается раньше ($\tau = 200$ мин).

Резкий рост концентрации золота в маточном растворе, вероятно, связан с тем, что при использовании традиционного порошка, обладающего сферической формой и равномерным гранулометрическим составом (92 % частиц укладываются в диапазон $d = 2-10$ мкм), достигается состояние, при котором диффузия через продукты реакции полностью останавливает ход цементации практически одновременно по отношению ко всем частицам цинка. При этом остаются непрореагировавшие зерна цинка, заблокированные продуктами реакции и недоступные для реакции. В то же время дендриты электролизного порошка зарастают продуктами реакции неравномерно, как следствие, падение скорости реакции цементации происходит за более продолжительный период времени. Раннее увеличение концентрации золота в маточном растворе у электролизного порошка, по-видимому, связано с более интенсивным растворением цинка в щелочной среде и растворением оксида цинка (которого в электролизном порошке больше). После пропускания через навески порошков определенного объема раствора цементация полностью прекращается (участки CD и C'D).

Массы фактически осажденного золота и израсходованного цинка определяли растворением цементата с последующим анализом растворов.

Результаты свидетельствуют о том, что при одинаковой массе традиционного и электролиз-

Таблица 3

Результат анализа продуктов цементации

Порошок	Всего пропущено золота, мкмоль	Фактически осаждено золота за весь опыт, мкмоль	Фактический расход цинка, $\text{моль}_{\text{Zn}} / \text{моль}_{\text{Au}}$
Традиционный	2369	1364	29,5
Электролизный ($d = 39$ мкм)		1522	31,9

ного порошков, несмотря на меньшую длительность участка с максимальным извлечением золота, электролизным порошком, в общей сложности, осаждается золота больше, чем традиционным, за счет более плавного торможения цементации.

Выводы

1. Электролизные цинковые порошки обладают дендритной структурой, обеспечивающей их низкую насыпную плотность и высокую удельную поверхность.

2. Характерные для дендритных порошков физические свойства позволяют проводить цементационное осаждение золота в режиме перколяции без применения инертных пористых добавок, используемых на практике. Пропускная способность цементирующего слоя с использованием электролизного порошка в 1,3 раза больше, чем с применением традиционного порошка, смешанного с инертной добавкой.

3. Степень извлечения золота из раствора дендритным цинковым порошком на участке эффективной цементации сопоставима с показателем для традиционного порошка. При длительном цикле цементации, за счет более плавного повышения концентрации золота в маточном растворе, электролизный порошок позволяет на 5–10 % увеличить количество осажденного целевого металла.

4. Участок эффективной цементации золота с использованием электролизного порошка меньше, чем с применением традиционного порошка, однако по причине высокого гидравлического сопротивления традиционного порошка реализовать данное преимущество затруднительно.

Литература/References

- Marsden J.O., House C.I. The chemistry of gold extraction. 2-nd ed. Colorado: Society for mining, metallurgy, and exploration, 2006.
- Adams M.D. Developments in mineral processing. Vol. 15 (Advances in gold ore processing). Boston: Elsevier, 2005.
- Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018. No. 6. С. 12–19. Mamachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Research of the influence of technological parameters on efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 12–19 (In Russ.).
- Jiang J., Yang X., Zhao Y.Y. Recovery of zinc from EAF dust by alkaline extraction. *Adv. Mater. Res.* 2010. Vol. 113–116. P. 2299–2304.
- Youcai Z., Stanford R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Hazard. Mater.* 2000. Vol. 80. P. 223–240.
- Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Mikia T., Nagasaka T. The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 120–125.
- Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. P. 478–485.
- Якорнов С.А., Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Козлов П.А., Зелях Я.Д., Крутиков И.М., Скопин Д.Ю., Ивакин Д.А. Применение электролитических цинковых порошков для цементации золота из цианистых растворов. *Металлург*. 2018. No. 5. С. 50–55. Yakornov S.A., Naumov K.D., Lobanov V.G., Kozlov P.A., Zelyah Ya.D., Krutikov I.M., Skopin D.Yu., Ivakin D.A. Use of electrolytic zinc powder for cementation of gold from cyanide solutions. *Metallurgist*. 2018. Vol. 62. Iss. 5–6. P. 456–463.
- Naumov K.D., Lobanov V.G., Zelyah Y.D., Yakornov S.A., Skopin D.Y. Technogenic zinc usage possibilities investigation for gold cementation. In: *Materials science (Technogen-2017)*. Ekaterinburg: Knowledgee, 2017. P. 28–33.
- Youcai Z., Qiang L., Chenglong Z., Jiachao J. Production of ultrafine zinc powder from wastes containing zinc by

- electrowinning in alkaline solution. *Brazil. J. Chem. Eng.* 2013. Vol. 30. Iss. 4. P. 857–864.
11. Jiang J.C., Zhang C.L., Zhao Y.C. An experimental investigation of alkaline zinc electrowinning using magnesium alloy as cathode. *Adv. Mater. Res.* 2010. Vol. 113–116. P. 2208–2211.
12. Chandrasekar M.S., Srinivasan S., Pushpavanam M. Structural and textural study of electrodeposited zinc from alkaline non-cyanide electrolyte. *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 45. Iss. 5. P. 1160–1169.
13. Abbar A.H., Rushdi S.A., Al-Tameemi H.M. Electrochemical preparation of ultrafine zinc powder. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. Iss. 8. P. 7075–7088.
14. Pereira M.S., Barbosa L.L., Souza C.A.C., Moraes A.C.M., Carlos I.A. The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath. *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 36. Iss. 6. P. 727–732.
15. Jiachao J., Jianli M., Xiaofu S., Yuan T., Pingl L., Youcai Z. Particle size refinement of Zn electrodeposits in alkaline zincate solutions with polyethylene glycol and tween 80. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 917–927.
16. Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A. Influence of disodium ethylenediaminetetraacetate on zinc electrodeposition process and on the morphology, chemical composition and structure of the electrodeposits. *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 109. Iss. 30. P. 798–808.
17. Li Q., Zhao Y., Zhang C. Influence of cetyltrimethylammonium bromide and sodium lauryl sulfate on production of zinc powders by alkaline electrowinning. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. Iss. 1. P. 65–72.
18. Ortiz-Aparicio J. L., Meas Y., Ortega G.T., Chapman T.W., Chainet E. Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 2013. Vol. 43. Iss. 3. P. 289–300.
19. Qiang Li., Zhao Y., Jiang J., Zhang C. Optimized hydrometallurgical route to produce ultrafine zinc powder from industrial wastes in alkaline medium. *Procedia Environ. Sci.* 2012. Vol. 16. P. 674–682.
20. Gurmen S., Emre M. A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 6. P. 559–562.
21. Jiang J., Guo C., Zhao Y. Production of zinc powder by alkaline hydrometallurgy. *Appl. Mech. Mater.* 2010. Vol. 20–28. P. 1142–1146.
22. St-Pierre J., Piron D.L. Electrowinning of zinc from alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.* 1986. Vol. 16. P. 447–456.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕДНЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ СПОСОБОМ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКИ

© 2020 г. Ю.В. Гамин, Б.А. Романцев, А.Н. Пашков, П.В. Патрин,
И.А. Быстров, А.В. Фомин, М.В. Кадач

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

МИРЭА – Российский технологический университет, филиал, г. Фрязино

Статья поступила в редакцию 29.07.19 г., доработана 07.10.19 г., подписана в печать 09.10.19 г.

Предложен способ получения полуфабрикатов в виде труб из медных сплавов электротехнического назначения методом винтовой прокатки. Представлены результаты экспериментальной прошивки и прокатки образцов труб из заготовок медного сплава Cu–0,75Cr диаметром 45 мм. Полученные образцы размером 43,5×10,0 мм после прошивки в двухвалковом стане винтовой прокатки имели точные геометрические размеры: отклонение по наружному диаметру на переднем конце – до 1 %, на заднем конце – до 2,4 %, относительная поперечная разностенность на переднем конце составила 0,3÷0,5 %, на заднем конце – 0,5÷1,0 %. Далее прошитые образцы труб были прокатаны на трехвалковом министане радиально-сдвиговой прокатки (РСП) с разной суммарной степенью обжатия – получены образцы с наружным диаметром 30, 25 и 18 мм. Процесс редуцирования проанализирован с точки зрения стабильности и формоизменения внутреннего отверстия. При относительном обжатии наружного диаметра на 30 % прокатка без оправки сопровождается увеличением толщины стенки. При этом отклонения внутреннего диаметра находятся в допустимых пределах. Проведенные эксперименты по получению образцов из сплава Cu–0,75Cr способом винтовой прошивки и редуцирования в стане РСП показывают, что данная схема может быть принципиально реализована в промышленности. В то же время для получения качественного продукта необходимо уточнение параметров деформации (степени деформации, выбора схемы редуцирования). Рассмотрены различные варианты термообработки (ТО) полученных образцов труб и влияние способа ТО на электропроводность и твердость. Образцы после прошивки имели электропроводность 59,3 % IACS. Максимальная электропроводность 76,7 % IACS получена на образцах после закалки с температуры 1020 °C и старения при 450 °C в течение 3 ч. Результаты работы показывают принципиальную возможность получения полуфабрикатов изделий из медных сплавов электротехнического назначения способом винтовой прокатки.

Ключевые слова: полуфабрикат, медный сплав, винтовая прокатка, прошивка, радиально-сдвиговая прокатка, редуцирование труб, электропроводность.

Гамин Ю.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: y.gamin@mail.ru.

Романцев Б.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: boralar@yandex.ru.

Пашков А.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры электроники и микроэлектроники филиала МИРЭА (141190, Московская обл., г. Фрязино, ул. Вокзальная, д. 2а, к. 1). E-mail: a.n.pashkov@yandex.ru.

Патрин П.В. – аспирант кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: patrinder@yandex.ru.

Быстров И.А. – магистр кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: ilbystr@yandex.ru.

Фомин А.В. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: fominmisis84@mail.ru.

Кадач М.В. – зав. лабораторией кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: stendek89@yandex.ru.

Для цитирования: Гамин Ю.В., Романцев Б.А., Пашков А.Н., Патрин П.В., Быстров И.А., Фомин А.В., Кадач М.В. Получение полых полуфабрикатов изделий из медных сплавов электротехнического назначения способом винтовой прокатки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 27–38.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-27-38.

Gamin Yu.V., Romantsev B.A., Pashkov A.N., Patrin P.V., Bystrov I.A., Fomin A.V., Kadach M.V.

Obtaining hollow semi-finished products from copper alloys for electrical applications by screw rolling method

The article proposes a process for obtaining semi-finished products in the form of pipes made of copper alloys for electrical applications using the screw rolling method. The paper presents the results of experimental piercing and rolling of pipe samples made of Cu–0.75Cr

copper alloy billets with a diameter of 45 mm. The 43.5×10.0 mm samples obtained after piercing using a two-roll screw rolling mill had exact geometrical dimensions: outer diameter deviation at the front end was up to 1 %, at the back end – up to 2.4 %; relative variation in wall thickness at the front end was 0.3±0.5 %, at the rear end – 0.5±1.0 %. Then pierced pipe samples were rolled using a three-roll radial-shear rolling (RSR) mini mill with a different total degree of reduction – samples were obtained with an outer diameter of 30, 25 and 18 mm. The reduction process was analyzed from the point of view of internal hole stability and deformation. In case of 30 % relative reduction of the outer diameter, rolling without a mandrel is accompanied by wall thickening. In this case, inner diameter deviations are within acceptable limits. The experiments on obtaining samples from the Cu–0.75Cr alloy by screw piercing and reduction in the RSR mill show that this scheme can be implemented in principle in industry. At the same time it is necessary to define more exactly deformation parameters (degree of deformation, choice of reduction scheme) to obtain a quality product. Various options for heat treatment (HT) of the obtained pipe samples and the effect of the HT method on electrical conductivity and hardness are considered. Samples after piercing had a conductivity of 59.3 % IACS. The maximum electrical conductivity of 76.7 % IACS was obtained on samples after quenching from a temperature of 1020 °C and aging at 450 °C for 3 h. The results of the work show the fundamental possibility of obtaining semi-finished products from copper alloys for electrical purposes using the screw rolling method.

Keywords: semi-finished product, copper alloy, screw rolling, piercing, radial-shear rolling, pipe reduction, electrical conductivity.

Gamin Yu.V. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: y.gamin@mail.ru.

Romantsev B.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: boralr@yandex.ru.

Pashkov A.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of electronics and microelectronics, MIREA – Russian Technological University, branch in Fryazino (119049, Russia, Moscow region, Fryazino, Vokzalnaya str., 2a, 1). E-mail: a.n.pashkov@yandex.ru.

Patrin P.V. – graduate student of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: patrinder@yandex.ru.

Bystrov I.A. – master of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: ilbystr@yandex.ru.

Fomin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), lead engineer of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: fominmisis84@mail.ru.

Kadach M.V. – head of the laboratory of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: stendek89@yandex.ru.

Citation: Gamin Yu.V., Romantsev B.A., Pashkov A.N., Patrin P.V., Bystrov I.A., Fomin A.V., Kadach M.V. Obtaining hollow semi-finished products from copper alloys for electrical applications by screw rolling method. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 27–38 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-27-38.

Введение

В электротехнике, энергетическом машиностроении, авиастроении, автомобилестроении и других отраслях крупносерийными партиями используется прокат из низколегированных медных сплавов [1–3]. Однако в некоторых производствах существует необходимость в получении полуфабрикатов ограниченного марочного и размерного сортамента. Для данного сортамента возможно установить общие закономерности уровня свойств и структуры, выбора схемы производства и параметров изготовления полуфабрикатов.

Благодаря высоким значениям электро- и теплопроводности в сочетании с высокой прочностью и коррозионной стойкостью низколегированные медные сплавы широко применяются при изготовлении проводников электричества, электродов для контактной сварки и другой арматуры машин сварки сопротивлением, кристаллизаторов, теплообменных агрегатов и др. [1, 4]. Для этих целей в основном используют хромовые

бронзы, которые являются типичными дисперсионно-твердеющими сплавами. Они отличаются от других низколегированных бронз оптимальным сочетанием физических, механических и эксплуатационных свойств, которые формируются в процессе обработки давлением и термообработки. Удельный объем хромосодержащих бронз в общей номенклатуре низколегированных медных сплавов достигает 60 %, из которых около 90 % приходится на сплавы систем Cu–Cr и Cu–Cr–Zr [1]. Поэтому вопросы повышения свойств и поиск новых способов обработки хромистых бронз являются для производств весьма актуальными.

В последние годы большое количество работ посвящено исследованиям механических свойств и влиянию прокатки и последующей термообработки на эксплуатационные свойства медных сплавов [5, 6]. Авторы [7] представили результаты прокатки медных труб в трехвалковом планетарном стане. Ими были разработаны модели дина-

мической рекристаллизации и роста зерна в процессе интенсивной деформации. Было показано, что значительный деформационный разогрев в процессе интенсивной деформации приводит к изменению размера зерна и свойств материала заготовки. Аналогичные исследования проводились в работе [8] на промышленной чистой меди TP2. Авторы [9] разработали двухстадийный процесс прокатки и старения для изготовления сплавов Cu—Cr—Zr с сочетанием свойств высокой прочности (648 МПа) и высокой электропроводности (79,8 % IACS).

В статье [10] описано исследование механических свойств полос из медного сплава системы Cu—Cr—Zr после процесса горячей прокатки-закалки. Установлены оптимальные температуры горячей прокатки и режимы термической обработки для достижения сочетания свойств твердости и электропроводности.

Авторы [11] разработали новый вид сплава состава Cu—Zn—Cr и провели исследование свойств данного сплава в зависимости от параметров термомеханической обработки, состоящей из гомогенизации, горячей прокатки, solution (отжиг), холодной прокатки и старения.

Проведенный анализ научной литературы дает возможность выделить два основных этапа производства изделий электротехнического назначения из сплавов системы Cu—Cr (Cu—Cr—Zr): 1) получение полуфабрикатов, предполагающее изготовление слитка или исходной заготовки, их горячую деформацию и термообработку; 2) изготовление готовой продукции, включающее, чаще всего, холодную деформацию и термообработку. При этом в процессе производства полуфабрикатов из сплавов электротехнического назначения возможно применение термической обработки двух основных видов: рекристаллизационного отжига и закалки с последующим старением [1, 12]. При использовании дисперсионно-твердеющих сплавов применяют второй тип термообработки и закалку производят после горячей деформации. В результате закалки приобретает требуемое сочетание физических, механических и эксплуатационных свойств.

Для повышения механических свойств сплавы Cu—Cr (Cu—Cr—Zr), как правило, подвергаются пластической деформации. Прокатка в этом смысле является наиболее универсальным способом, с ее помощью получают изделия и полуфабрикаты самых разнообразных форм и размеров. Для

элементов, используемых в сварочных машинах (электродов, втулок, арматуры и пр.), чаще всего требуются полуфабрикаты в форме трубы с достаточно толстой стенкой и небольшим внутренним диаметром. Такие изделия работают в жестких температурно-силовых условиях, поэтому должны обладать хорошим сочетанием высокой прочности и электропроводности.

Для получения труб из черных и цветных металлов в промышленности применяются различные сочетания оборудования в зависимости от требуемой производительности, размерного сортамента и других факторов [13–15]. Толстостенные трубы с отношением наружного диаметра к толщине стенки $D/S < 6$ чаще всего изготавливают способами винтовой прошивки с последующей раскаткой или калибровкой-редуцированием в трехвалковом стане винтовой прокатки [16–18]. Авторами [19] описан способ получения толстостенных титановых труб из марки BT1-0 методом прошивки с последующим редуцированием в трехвалковом стане винтовой прокатки. Редуцирование проводилось без оправки с контролируемым увеличением толщины стенки трубы, что обеспечивается выбором режимов обжатия и калибровкой валков.

В ряде работ [20, 21] описано конечно-элементное моделирование (FEM) процесса прокатки труб на трехвалковых станах винтовой прокатки (в трехвалковом стане для раскатки гильз и трехвалковом планетарном стане). Определены закономерности формоизменения металла в очаге деформации, получены распределения эквивалентных напряжений и пластической деформации, а также показаны скорости прокатки по очагу деформации. Эти данные могут быть полезны при проектировании оборудования, расчетах деформационных параметров и разработке калибровки инструмента.

В настоящей статье предложена схема получения полуфабрикатов труб из медных сплавов системы Cu—Cr (Cu—Cr—Zr), которая основана на деформации в станах винтовой прокатки методом прошивки и последующего редуцирования. Прошивка выполняется на двухвалковом стане с направляющими линейками или дисками. Редуцирование труб реализуется в трехвалковом министане радиально-сдвиговой прокатки (РСП). При этом возможно редуцирование по различным схемам деформации в зависимости от требуемых размеров полуфабриката: безоправочное редуци-

рование; редуцирование на удерживаемой цилиндрической оправке; редуцирование на плавающей цилиндрической оправке.

Рассмотрены также особенности проведения экспериментальных исследований получения полуфабрикатов из хромистой бронзы, а также выполнено компьютерное моделирование редуцирования по различным схемам.

Экспериментальная прошивка и прокатка

Известно, что независимо от химического состава медных низколегированных сплавов значения их прочности и пластичности располагаются в достаточно узких интервалах [12]. Поэтому при выборе схемы деформирования, степени деформации по проходам, суммарной степени деформации в данном случае необходимо учитывать состав оборудования, форму и размеры производимого полуфабриката. Кроме того, схема производства должна выбираться исходя из условий эксплуатации изделий. В качестве наружного корпуса для электродной проволоки в сварочных машинах используются полые толстостенные втулки из хромистой бронзы диаметром 25—30 мм. С точки зрения размеров и производительности такие изделия относятся к сортаменту и области применения миништанов [22]. Экспериментальные исследования выполнялись для полуфабрикатов данных изделий.

В качестве материала исходной заготовки для прошивки и редуцирования была использована низколегированная бронза Cu—0,75Cr. По результатам анализа на оптико-эмиссионном спектрометре «Q4 Tasman» (Bruker, США) ее химический состав был следующим, мас. %: Cu — 99,06, Cr — 0,744, Zr — 0,03, Au — 0,02, Pb — 0,024, примеси — 0,122.

Исходная заготовка представляла собой цилиндр диаметром 45 мм и длиной 300 мм. Для обеспечения стабильного захвата и повышения точности геометрических размеров гильз на переднем торце заготовок выполнено зацентровочное углубление диаметром 12 мм и глубиной 10—15 мм.

Прошивка производилась на двухвалковом прошивном стане с биконическими бочковидными валками и направляющими линейками. Принципиальная схема очага деформации и геометрические параметры рабочего инструмента показаны на рис. 1.

Размеры рабочего инструмента и параметры процесса винтовой прошивки представлены ниже:

Диаметр заготовки, мм	45
Длина заготовки, мм	300
Температура нагрева заготовки, °С	860
Диаметр валка в пережиме, мм	430
Входной / выходной угол валка, град	2,5 / 3
Длина бочки валка, мм	320
Длина пережима валка, мм	20
Угол подачи валка, град	12
Диаметр / длина оправки, мм	23 / 75
Угол конусности оправки, град	5
Диаметр носка оправки, мм	12
Расстояние между валками, мм	39
Расстояние между линейками, мм	43
Выдвижение носка оправки за пережим валков, мм	36
Обжатие заготовки в пережиме, %	13,3

Материал валков — сталь 45, материал оправки — сталь 4Х5МФС.

Исходные заготовки предварительно нагревали до температуры прокатки в камерной печи электросопротивления.

В результате прошивки было получено 6 гильз с наружным диаметром 43,5 мм и толщиной стенки 10 мм. Их геометрические размеры оценивали путем замера внешнего и внутреннего диаметров и толщины стенки переднего и заднего торцов на расстоянии 30 мм от края (рис. 2). Максимальное отклонение по наружному диаметру на прошитых гильзах на переднем конце не превышает 1 %, для заднего конца — 2,4 %. Относительная разностенность гильз составила 0,3—0,5 % на переднем конце и 0,5—1,0 % — на заднем.

Большие отклонения геометрических размеров заднего конца гильз объясняются наличием зацентровочного углубления на переднем торце и нестабильным положением заднего конца гильзы при окончании процесса прошивки.

В целом, используемый материал обладает высокой пластичностью, и его горячая винтовая прошивка не вызывает каких-либо затруднений. В то же время медные сплавы обладают склонностью к налипанию на поверхность инструмента, что может отрицательно сказаться на качестве поверхности самих получаемых полуфабрикатов. Поэтому необходимо стремиться к уменьшению скольже-

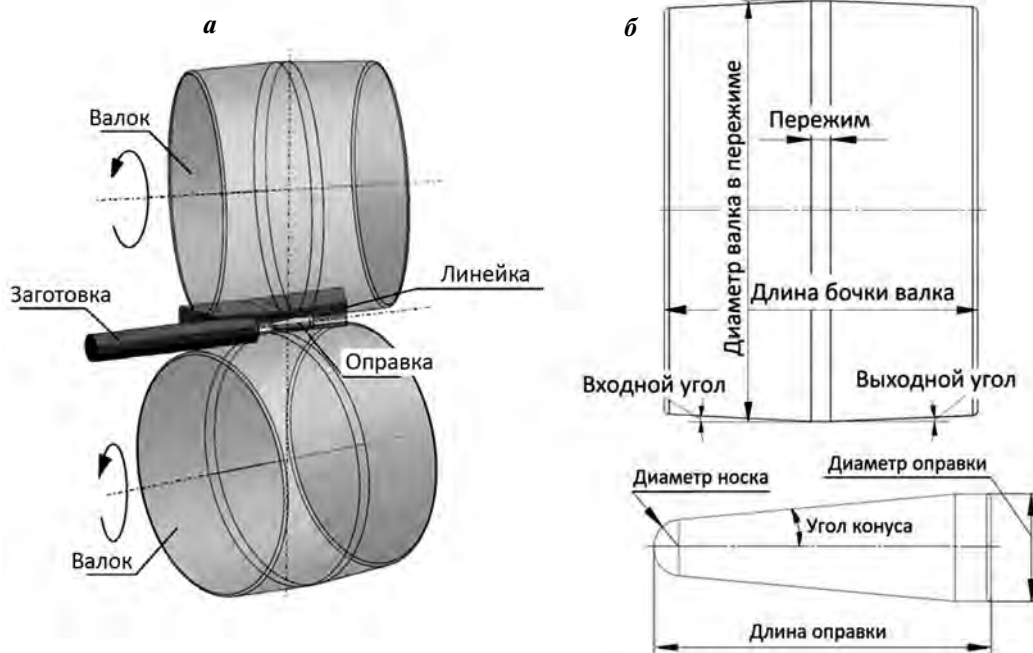


Рис. 1. Схема очага деформации прошивного стана (а) и геометрические параметры оправки и вала (б)

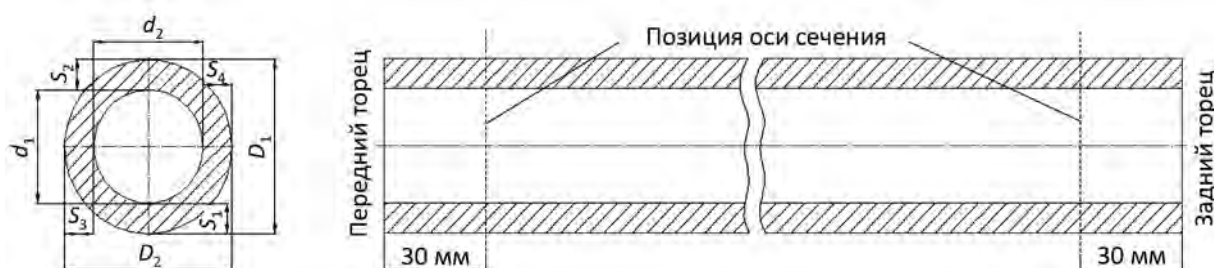


Рис. 2. Схема измерения гильз после прошивки

ния металла заготовки относительно деформирующего инструмента.

После прошивки гильзы редуцировали в трех-валковом министане радиально-сдвиговой прокатки по различным режимам.

Для оценки формоизменения металла в процессе редуцирования и исследования влияния степени горячей деформации на свойства металла были получены образцы нескольких размеров. Редуцирование гильз выполняли без оправки в очаге деформации, образованном тремя валами.

В результате после редуцирования гильз диаметром 43,5 мм за несколько проходов получены образцы толстостенных труб наружным диаметром 30, 25 и 18 мм (рис. 3). Перед каждой следующей операцией деформирования трубы подогревали в печи.

Процесс деформирования протекал стабильно. После первого прохода при уменьшении диаметра гильзы с 43,5 до 30 мм толщина стенки увеличивается примерно на 1 мм. При этом отклонение в размере внутреннего диаметра не превышает 0,1 мм. При следующем проходе с обжатием до диаметра 25 мм изменения толщины стенки не происходит, однако форма внутреннего профиля гильзы начинает искажаться. За счет этого толщина стенки полой гильзы изменяется в диапазоне от 9,5 до 11 мм в центральной части и от 8,5 до 11 мм на концевых участках полого прутка. После прокатки с наружного диаметра 25 мм до 18 мм внутренний профиль полого образца принимает форму неправильного многогранника и практически смыкается.

Проведенные эксперименты по получению образцов из сплава Cu—0,75Cr способом винтовой



Ø 43,5 → 30 → 25 → 18 мм



Ø 43,5 → 30 → 25 → 18 мм

Рис. 3. Внешний вид прошитого и редуцированных образцов полых труб из сплава Cu–0,75Cr

прошивки и редуцирования в стане РСП показывают, что данная схема может быть принципиально реализована в промышленности. В то же время для получения качественного продукта необходимо уточнение параметров деформации (степени деформации, выбора схемы редуцирования).

Термообработка и анализ полученных результатов

Как правило, технология получения полуфабрикатов из хромистой бронзы электротехнического назначения подразумевает закалку или закалку с последующим старением. Закалка позволяет

зафиксировать пресыщенный твердый раствор, в результате старения происходит распад с выделением дисперсных частиц фазы-упрочнителя [1, 23, 24].

Для получения требуемых свойств применяют также способ термомеханической обработки (ТМО), которая включает холодную пластическую деформацию между операциями закалки и старения. Однако при эксплуатации изделий из дисперсионно-твердеющих сплавов при температурах выше температуры рекристаллизации ($>550 \div 660$ °С) использование холодной деформации может оказать отрицательное влияние. Поэтому при выборе и сочетании технологических операций деформирования и термообработки необходимо учитывать и специфику работы готового изделия.

Термообработку полученных труб проводили по трем вариантам. В первом случае прутки сразу после окончания операции редуцирования охлаждали в воде. Старение выполняли с охлаждением на воздухе. Режимы термообработки представлены в таблице.

После выполнения термообработки на всех образцах при комнатной температуре проводили измерения удельной электропроводности методом вихревых токов на вихретоковом структурографе ВЭ-26НП (ЗАО «НИИИИ МНПО «Спектр», г. Москва).

Отожженная чистая медь имеет удельную электропроводность 58 МСм/м (электросопротивление 0,017241 мкОм·м), что в соответствии с международным стандартом IACS (international annealed copper standard) составляет 100 % IACS [1]. Поэтому результаты измерений электропроводности далее представлены в % IACS, т.е. в процентах от электропроводности чистой меди.

Изучение электропроводности показало, что образцы после прошивки имели электропроводность 59,3 % IACS. В образцах, полученных после закалки сразу после операции редуцирования, электропроводность составила от 60,3 до 63 %

Режимы термообработки после горячей прокатки

№	Вариант термообработки	Температура закалки, °С	Время выдержки при закалке, ч	Температура старения, °С	Время выдержки при старении, ч
1	Закалка	750	Охлаждение с температуры окончания прокатки		—
2	Закалка + старение	980	1	450	3
3	Закалка + старение	1020	1	450	3

IACS. Максимальная электропроводность наблюдалась на образцах диаметром 30 мм, т.е. после первого прохода редуцирования. Это можно объяснить большим диаметром полой гильзы и меньшей его длиной. Гильза большего диаметра меньше остывает в процессе прокатки, соответственно, закалка происходит при чуть более высоких температурах относительно полых образцов диаметром 25 и 18 мм.

После закалки и старения образцов по второму режиму значение электропроводности незначительно изменялось в зависимости от диаметра и составляло 69,5–70,5 % IACS. После выполнения термообработки по третьему варианту электропроводность всех образцов составила 75,0–76,7 % IACS (рис. 4).

Старение образцов способствует распаду пересыщенного хромом раствора и выделению легирующих элементов в дисперсные частицы, что ведет к повышению электропроводности в сравнении с образцами, подвергнутыми только закалке. В данном случае закалка медного сплава с содержанием хрома 1 % при температуре выше 1000 °С дает лучшие результаты по электропроводности, так как в структуре сплавов, содержащих более 0,4 % Cr, при температуре закалки ниже 1000 °С сохраняются частицы избыточного хрома, сдерживающие рост зерен α -раствора [1].

Измерения микротвердости проводили на микротвердометре «Tukon 1102» (ITW Test & Measurement GmbH, Reicherter Wolpert — Wilson hardness group, Германия) при нагрузке 0,01 кПа и времени приложения усилия 5 с. Микротвердость полученных труб по поперечному сечению до термообработки составляла в среднем 85 HV, после термообработки — 125 HV.

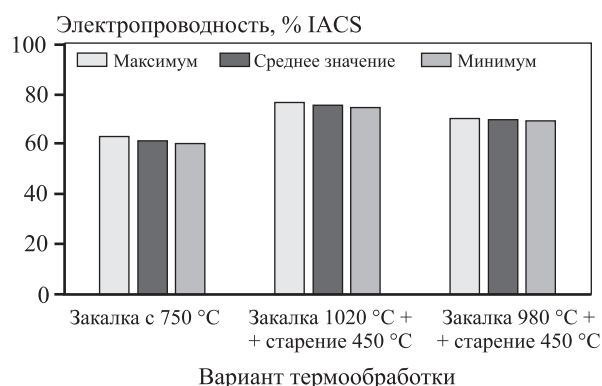


Рис. 4. Диаграмма электропроводности сплава Cu—0,75Cr в зависимости от вида термообработки

Моделирование редуцирования полых образцов с использованием МКЭ

Современное программное обеспечение позволяет быстро и качественно прогнозировать и оптимизировать различные технологические процессы обработки металлов давлением. Программные комплексы, основанные на методе конечных элементов (QFORM, Deform 3D, ANSYS, Abacus и др.), дают возможность сократить затраты на проведение экспериментов и получить приемлемые для анализа и расчетов данные по характеру формоизменения, распределению температурных полей, скорости деформации, по силе и мощности деформирования и другим параметрам.

С целью исследования формоизменения внутренней поверхности гильз при редуцировании по различным режимам было проведено компьютерное моделирование в программном комплексе QFORM.

Рассмотрено три варианта редуцирования: с обжатием заготовки без оправки, на цилиндрической неподвижной оправке и на свободно перемещаемой оправке.

Исходная трехмерная модель, включающая рабочие валки, оправку и гильзу (рис. 5), импортирована в QFORM, после чего в режиме препроцессора происходят необходимые позиционирование элементов модели и задача исходных данных и условий взаимодействия.

Обжатие заготовок по проходам осуществлялось по следующему маршруту: $\varnothing 43,5$ — 30 — 25 — 18 мм с обжатием заготовки по наружному диаметру за проход соответственно 31, 17 и 28 %. Оправка использовалась только при первом проходе. Режи-

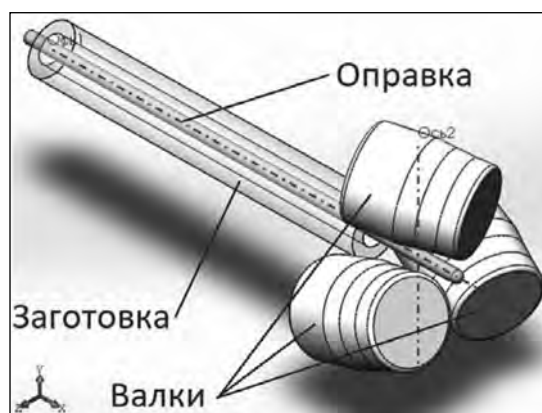


Рис. 5. Схема 3D-модели для моделирования процесса редуцирования

мы обжатий, с одной стороны, должны выбирать с точки зрения максимально возможной степени деформации за проход, но, с другой стороны, ограничены технологическими и конструктивными возможностями оборудования.

Основные параметры, принятые при проведении моделирования процесса редуцирования, представлены ниже:

Угол раскатки, град	15
Угол подачи, град.....	18
Диаметр валка в пережиме, мм	75
Диаметр оправки, мм	10
Температура нагрева заготовки, °С.....	860
Материал рабочих валков.....	40X
Материал оправки	4X5МФС
Смазка между оправкой и заготовкой	на основе графита
Частота вращения валков, об/мин	30

На рис. 6 показан внешний вид образцов после редуцирования без оправки и с применением цилиндрической длинной оправки.

Редуцирование без оправки сопровождается свободным течением металла на внутренней поверхности трубы. Винтовой характер движения

трубы по очагу деформации и отсутствие деформации по внутренней поверхности приводят к некоторому искривлению внутреннего диаметра трубы после редуцирования и незначительному увеличению толщины стенки. С точки зрения пластического формоизменения процессы редуцирования на неподвижной оправке и на свободно перемещаемой оправке практически не отличаются (рис. 6, в, д и з, е). Оправка в обоих случаях контактирует с внутренней поверхностью трубы с момента максимального обжатия и до выхода трубы из очага деформации. Оправка ограничивает радиальное истечение металла и увеличение толщины стенки, а также обеспечивает правильную форму внутреннего отверстия трубы в процессе редуцирования.

Для оценки деформирования заготовки по различным схемам редуцирования по результатам моделирования было рассмотрено распределение накопленной степени деформации, которое представлено на рис. 7.

Наибольшее значение накопленной степени деформации сконцентрировано в поверхностных слоях трубы. Как можно видеть, способ редуцирования и наличие оправки не оказывают существенного влияния на уровень пластической деформации, так как не происходит деформирования трубы по стенке. Величина накопленной степени дефор-

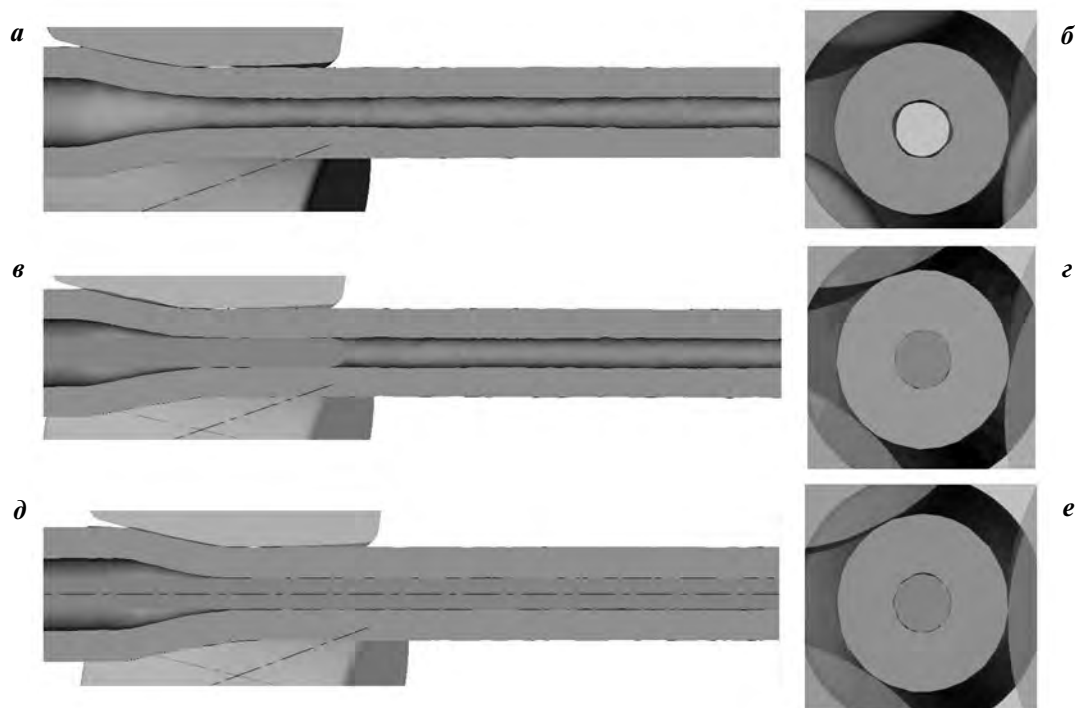


Рис. 6. Продольное (а, в, д) и поперечное (б, з, е) сечения труб после моделирования редуцирования в QFORM 3D

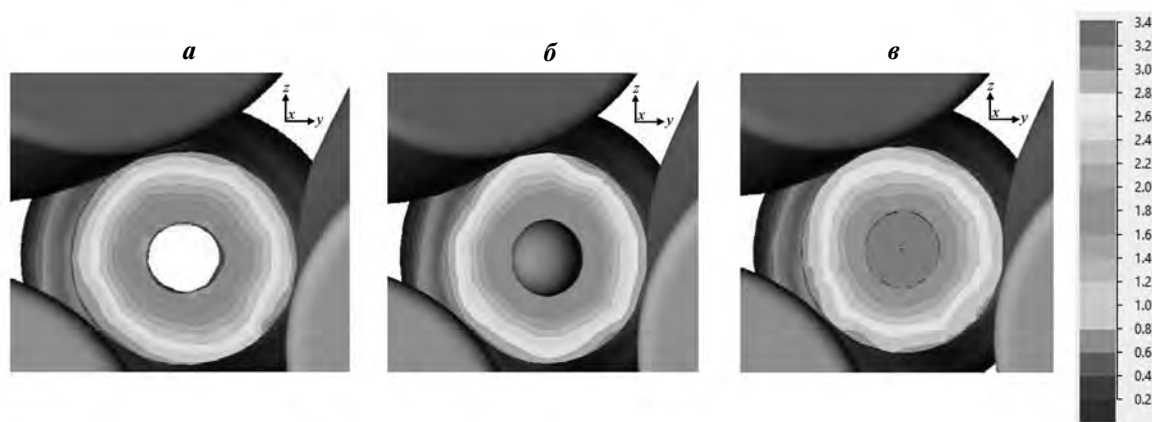


Рис. 7. Распределение накопленной степени деформации по поперечному сечению трубы после редуцирования без оправки (*а*), на неподвижной оправке (*б*) и на плавающей оправке (*в*)

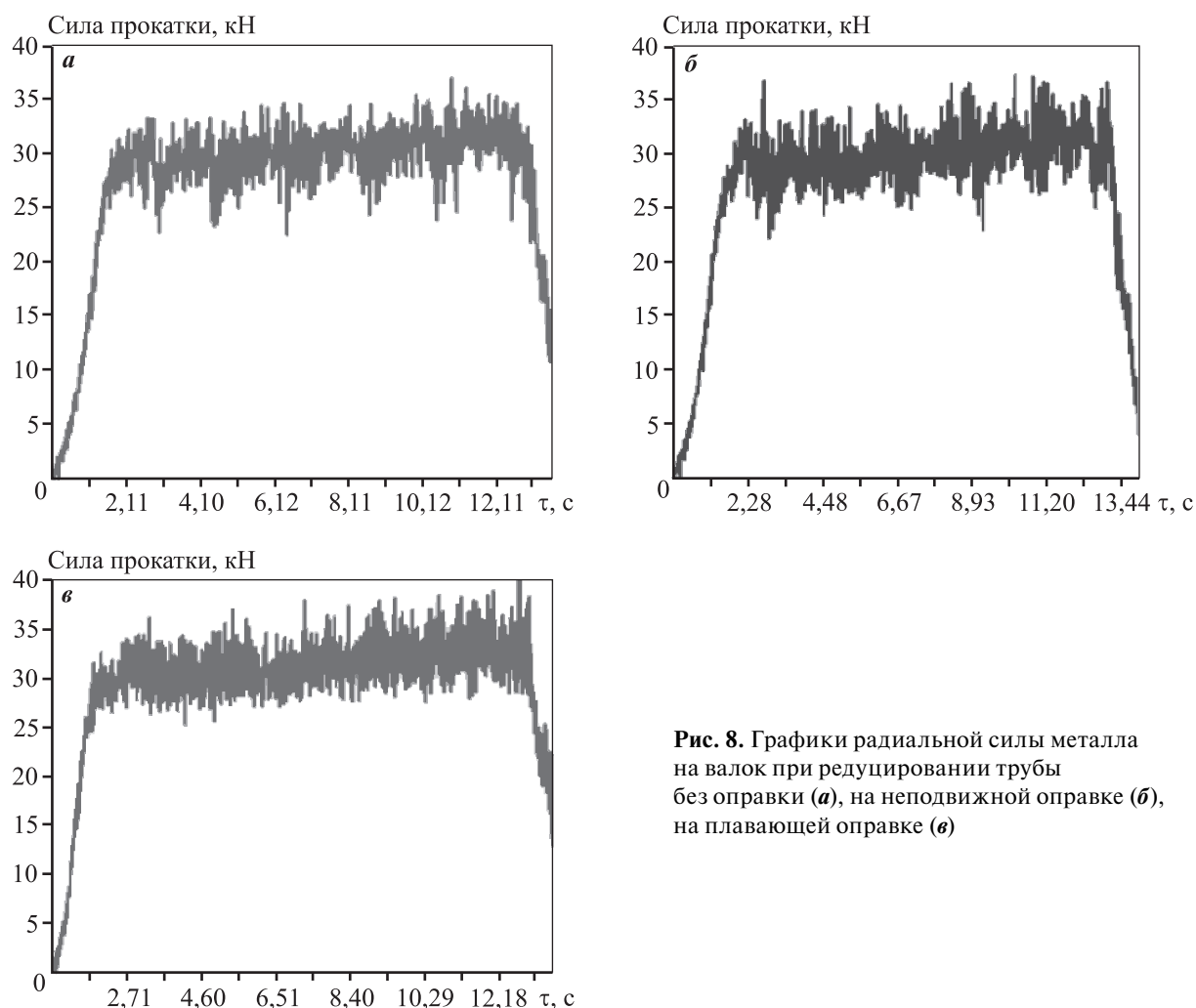


Рис. 8. Графики радиальной силы металла на валок при редуцировании трубы без оправки (*а*), на неподвижной оправке (*б*), на плавающей оправке (*в*)

мации на поверхности достигает значений 3,0—3,2 и плавно снижается по поперечному сечению до 1,8—2,0 к поверхности внутреннего диаметра.

Известно, что способ радиально-сдвиговой прокатки может оказывать влияние на изменение

величины зерна и прочностных свойств материала [25, 26]. В процессе обработки происходит геликоидальное течение металла с ускорением внутренних слоев заготовки и замедлением внешних, создавая эффект объемного макросдвига, что

способствует проработке структуры. С другой стороны, во время прошивки, со стороны оправки, формирующей отверстие, также действуют деформации, которые распределяются от внутренней поверхности во внутрь стенки. Поэтому следует ожидать, что наибольшая проработка структуры на полученных трубах будет в приповерхностных слоях относительно наружного и внутреннего диаметров.

Также оценивали зависимость силы, действующей на валок, от варианта редуцирования на оправке или без нее. На рис. 8 представлены графики нормальной силы металла на рабочий валок, полученные по результатам проведенного моделирования.

В целом режим редуцирования и наличие оправки не оказывают существенного влияния на показатели силы прокатки. Максимальное значение силы во всех трех случаях составляет 35 кН, которое достигается к окончанию установившейся фазы процесса прокатки ($\tau = 11 \div 12$ с на графиках). Незначительное увеличение можно объяснить остыванием заднего конца заготовки и, в связи с этим, некоторым повышением сопротивления деформации медного сплава.

Выбор схемы редуцирования труб должен учитывать конкретный вид продукции. При необходимости получения длинномерных полуфабрикатов с точки зрения реализации процесса и проектирования оборудования целесообразной является схема прокатки на длинной цилиндрической, свободно перемещаемой оправке. Для коротких заготовок возможно использование удерживаемой оправки и схемы прокатки со сползанием. В случае, если к точности изготовления полуфабрикатов и качеству внутренней поверхности не предъявляются высоких требований, процесс получения толстостенных полых прутков возможно реализовать без оправки, что значительно упрощает конструкцию оборудования и вспомогательных устройств.

Выводы

1. Результаты проведенных исследований создают научную и технологическую основу промышленного получения полуфабрикатов из медных сплавов электротехнического назначения на основе способов винтовой и радиально-сдвиговой прокатки. Министаны винтовой прокатки обладают рядом преимуществ, основными из которых

являются сравнительно небольшая масса оборудования, невысокая потребляемая мощность и гибкость производства.

2. Проведенные эксперименты по прошивке заготовок из сплава Cu—0,75Cr показали, что горячая винтовая прошивка таких сплавов не вызывает каких-либо затруднений с технологической точки зрения. Для достижения высокой точности геометрических параметров гильз целесообразной может являться прошивка на двухвалковом министане винтовой прокатки с направляющими дисками. Это также будет способствовать меньшему скольжению материала заготовки в очаге деформации, что снизит возможность налипания на технологический инструмент.

3. Последующие операции редуцирования возможно выполнять на трехвалковых министанах радиально-сдвиговой прокатки. При этом в зависимости от требуемых конечных размеров полуфабрикатов и качества внутренней поверхности можно использовать различные схемы прокатки: для получения длинномерных полуфабрикатов целесообразна схема прокатки на длинной цилиндрической, свободно перемещаемой оправке; для коротких заготовок — прокатка на удерживаемой оправке со сползанием; если к качеству внутренней поверхности не предъявляются высоких требований, то процесс редуцирования возможно реализовать без оправки, что значительно упрощает конструкцию оборудования и вспомогательных устройств.

4. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств полуфабрикатов изделий, регламентированных в технической документации (электропроводность, твердость), было рассмотрено три вида термообработки, выполняемой после операций горячего деформирования. Максимальное значение электропроводности 76,7 % IACS получено на образцах труб после закалки при температуре 1020 °С с последующим старением при температуре 450 °С в течение 3 ч. Термообработка обеспечила повышение твердости прокатанных труб в среднем на 40 HV (с 85 до 125 HV).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 11.7172.2017/8.9.

Литература/References

1. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. 2-е

- изд., перераб. и доп. М.: Инновационное машиностроение, 2016.
- Osintsev O.E., Fedorov V.N. Copper and copper alloys. Domestic and foreign brands: A directory. 2nd ed., rev. and add. Moscow: Innovatsionnoe mashinostroenie, 2016 (In Russ.).
2. Зиновьев А.В., Кошмин А.Н., Часников А.Я. Исследование формирования микроструктуры сплава М1 в очаге деформации при непрерывном прессовании шин. *Цвет. металлы*. 2018. No. 10. С. 81–85.
Zinoviev A.V., Koshmin A.N., Chasnikov A.Ya. Understanding how the M1 alloy microstructure is formed in the deformation zone during continuous extrusion of bus bars. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 10. P. 81–85 (In Russ.).
 3. Райков Ю.Н. Обработка меди: Учеб. пос. для вузов. М.: Институт Цветметобработка, 2006.
Raikov Yu.N. Copper processing. Moscow: Institut Tsvetmetobrabotka, 2006 (In Russ.).
 4. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Лозиков И.А. Бронзы электротехнического назначения и особенности их производства. *Вестн. Белорус.-Росс. ун-та*. 2012. No. 3 (36). С. 36–52.
Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Lozikov I.A. Bronzes for electrical purposes and the features of their production. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta*. 2012. No. 3 (36). P. 36–52 (In Russ.).
 5. Watanabe C., Monzen R., Tazaki K. Mechanical properties of Cu—Cr system alloys with and without Zr and Ag. *J. Mater. Sci*. 2008. Vol. 43. P. 813–819.
 6. Исламгалиев Р.К., Нестеров К.М., Валиев Р.З. Структура, прочность и электропроводность медного сплава системы Cu—Cr, подвергнутого интенсивной пластической деформации. *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. No. 2. P. 219–228.
Islamgaliev R.K., Nesterov K.M., Valiev R.Z. Structure, strength and electrical conductivity of a Cu—Cr system copper alloy subjected to severe plastic deformation. *Fizika metallov i metallovedenie*. 2015. Vol. 116. No. 2. P. 219–228 (In Russ.).
 7. Li B., Zhang S.H., Zhang G.L., Zhang H.Y., Zhang H.Q. Microstructure simulation of copper tube and its application in three roll planetary rolling. *Mater. Sci. Technol*. 2007. Vol. 23. Iss. 6. P. 715–722.
 8. Zhou Y.W., Mao Z.N., Liu Y., Wang J.T. Microstructure evolution of copper by three roll planetary milling. In: *6th Intern. conf. on metallurgy technology and materials (ICMTM 2018)* (Xi'an, China, 30 May 2018). *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 279 SSP. P. 44–48.
 9. Li R., Guo E., Chen Z., Kang H., Wang W., Zou C., Li T., Wang T. Optimization of the balance between high strength and high electrical conductivity in CuCrZr alloys through two-step cryorolling and aging. *J. Alloys Compd*. 2019. Vol. 771. P. 1044–1051.
 10. Wu Y., Xia C., Wang M., Zhang W., Zhang R. Effect of hot rolling process on mechanical properties and electrical properties of Cu—Cr—Zr alloy. *J. Central South Univ. (Science and Technology)*. 2013. Vol. 44. Iss. 3. P. 930–935.
 11. Liu L., Wang M., Chen W., Chen C. Thermomechanical treatment of a novel Cu—Zn—Cr alloy and its effect on properties. *Jinshu Rechuli/Heat Treat. Met*. 2015. Vol. 40. Iss. 6. P. 80–85.
 12. Николаев А.К., Розенберг В.М. Сплавы для электродов контактной сварки. М.: Metallurgiya, 1978.
Nikolaev A.K., Rozenberg V.M. Alloys for resistance welding electrodes. Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
 13. Romantsev B., Goncharuk A., Aleshchenko A., Gamin Y., Mintakhanov M. Development of multipass skew rolling technology for stainless steel and alloy pipes' production. *Int. J. Adv. Manuf. Technol*. 2018. Vol. 97. Iss. 9-12. P. 3223–3230.
 14. Галкин С.П., Романцев Б.А., Та Д.С., Гамин Ю.В. Ресурсосберегающая технология производства круглого сортового проката из бывших в употреблении осей подвижного железнодорожного состава. *Чер. металлы*. 2018. No. 4. С. 21–27.
Galkin S.P., Romantsev B.A., Ta D.X., Gamin Yu.V. Resource-saving technology for production of round bars from used shaft of rolling railroad stock. *Chernye Metally*. 2018. No. 4. P. 20–27 (In Russ.).
 15. Zhe Zhang, Dong Liu, Yanhui Yang, Yong Zheng, Yuhua Pang, Jianguo Wang, Haiping Wang. Explorative study of rotary tube piercing process for producing titanium alloy thick-walled tubes with bi-modal microstructure. *Arch. Civil Mech. Eng*. 2018. Vol. 18. Iss. 4. P. 1451–1463.
 16. Харитонов Е.А., Романенко В.П., Будников А.С. Разработка методики расчета деформационных параметров при раскатке гильз в трехвалковом стане винтовой прокатки. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2016. Т. 59. No. 3. С. 167–172.
Kharitonov E.A., Romanenko V.P., Budnikov A.S. Sleeve deformation in a three-roller screw-rolling mill. *Steel Transl*. 2016. Vol. 46. No. 3. P. 180–185.
 17. Романцев Б.А., Гончарук А.В., Алещенко А.С., Онучин А.Б., Гамин Ю.В. Совершенствование режимов горячей прокатки труб на мини ТПА 70–270. *Металлург*. 2015. No. 5. С. 41–43.
Romantsev B.A., Goncharuk A.V., Aleshchenko A.S., Onuchin A.B., Gamin Y.V. Improving the regimes used for hot-rolling tubes on mini tube-production unit 70–270. *Metallurgist*. 2015. Vol. 59. Iss. 5-6. P. 386–389.

18. Будников А.С., Харитонов Е.А., Сорокин Ф.В. Исследование разностенности труб в процессе редуцирования на трехвалковом стане винтовой прокатки. *Сталь*. 2017. No. 10. С. 31—34.
Budnikov A.S., Kharitonov E.A., Sorokin F.V. The study of pipe difference in the reduction process on a three-roll helical rolling mill. *Stal'*. 2017. No. 10. P. 31—34 (In Russ.).
19. Романцев Б.А., Гончарук А.В., Алещенко А.С., Гамин Ю.В. Получение полых толстостенных профилей и труб из титановых сплавов методом винтовой прокатки. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 4. С. 38—41.
Romancev B.A., Goncharuk A.V., Aleshchenko A.S., Gamin Y.V. Production of hollow thick-walled profiles and pipes made of titanium alloys by screw rolling. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 5. P. 522—526.
20. Shyue-Jian Wu, Yeong-Maw Hwang and Ming-Hu Chang. A three-dimensional finite element analysis of the three-roll planetary mill. *J. Mater. Proc. Technol.* 2002. Vol. 123. Iss. 3. P. 336—345.
21. Харитонов Е.А., Романенко В.П., Будников А.С. Моделирование процесса раскатки труб на трехвалковом раскатном стане винтовой прокатки. *Сталь*. 2014. No. 10. С. 44—47.
Kharitonov E.A., Romanenko V.P., Budnikov A.S. Modeling the process of rolling pipes on a three-roll screw rolling mill. *Stal'*. 2014. No. 10. P. 44—47 (In Russ.).
22. Романцев Б.А., Галкин С.П., Михайлов В.К., Хлопонин В.Н., Корышев А.Н. Микро-микропрокатный стан. *Сталь*. 1995. No. 2. С. 40—42.
Romantsev B.A., Galkin S.P., Mikhailov V.K., Khloponin V.N., Koryshev A.N. Bar micromill. *Stal'*. 1995. Iss. 2. P. 40—42 (In Russ.).
23. Розенберг В.М., Николаев А.К. Совершенствование технологии производства полуфабрикатов из цветных металлов и сплавов. В сб. науч. тр.: *Гипроцветмет-обработка*. М.: Металлургия, 1977. No. 50. С. 50—67.
Rozenberg V.M., Nikolaev A.K. Improving the technology for the production of semi-finished products from non-ferrous metals and alloys. In: *Giprotsvetmetobrabotka*. Moscow: Metallurgiya, 1977. No. 50. P. 50—67 (In Russ.).
24. Николаев А.К., Новиков А.И., Розенберг В.М. Хромовые бронзы. М.: Металлургия, 1983.
Nikolaev A.K., Novikov A.I., Rozenberg V.M. Chrome bronzes. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
25. Акopyan Т.К., Белов Н.А., Алещенко А.С., Галкин С.П., Гамин Ю.В., Горшенков М.В., Чеве́рикин В.В., Шуркин П.К. Формирование градиентной микроструктуры нового Al-сплава на основе системы Al—Zn—Mg—Fe—Ni, обработанной методом радиально-сдвиговой прокатки. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 746. P. 134—144.
26. Dobatkin S., Galkin, S., Estrin Y., Serebryany V., Diez M., Martynenko N., Lukyanova E., Perezhogin V. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 774. P. 969—979.

ПОСТРОЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ–ОЛОВО И ЕЕ АНАЛИЗ

© 2020 г. В.Д. Александров, А.П. Зозуля, С.А. Фролова

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (ДонНАСА),
г. Макеевка, Донецкая народная республика (ДНР)

Статья поступила в редакцию 05.01.19 г., доработана 12.05.19 г., подписана в печать 14.05.19 г.

Методами термического анализа изучены переохлаждения сплавов в системе галлий–олово в нормальных условиях. Для этого были исследованы следующие образцы: Ga (I); два доэвтектических сплава – 95 % Ga + 5 % Sn (II) и 90 % Ga + 10 % Sn (III); эвтектический сплав 96,3 % Ga + 13,7 % Sn (IV); пять заэвтектических сплавов с содержанием Sn 20 % (V), 35 % (VI), 50 % (VII), 80 % (VIII) и чистое олово (IX). Построена неравновесная диаграмма состояния этой системы. При этом состав эвтектики не меняется, а эвтектическая температура уменьшается до 5,5 °С, т.е. на 26 град ниже температуры трехфазного эвтектического равновесия. Эвтектическая температура практически не меняется при изменении скоростей охлаждения эвтектического сплава в пределах от 0,06 до 60 °С/мин. Установлено, что в доэвтектической области намечается небольшое понижение переохлаждений, тогда как в заэвтектической области – их увеличение при приближении состава сплава к эвтектическому. Рассчитаны активности и коэффициенты активностей компонентов на линиях равновесного и неравновесного ликвидуса. Показано, что активности компонентов как на линии равновесного, так и на линии неравновесного ликвидуса в целом закономерным образом уменьшаются, а коэффициенты активностей возрастают по мере приближения состава к эвтектическому. На диаграммах состояния показаны концентрационные пути равновесной и неравновесной кристаллизации.

Ключевые слова: галлий, олово, сплавы, диаграмма состояния, плавление, кристаллизация, термический анализ, ликвидус, солидус, эвтектика, переохлаждение, активности, пути кристаллизации.

Александров В.Д. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой физики и физического материаловедения ДонНАСА (286123, ДНР, г. Макеевка, ул. Державина, 2). E-mail: avd-crystal@mail.ru.

Зозуля А.П. – аспирант этой кафедры. E-mail: zozulyanastya@yandex.ua.

Фролова С.А. – канд. хим. наук, доцент этой кафедры. E-mail: primew65@mail.ru.

Для цитирования: Александров В.Д., Зозуля А.П., Фролова С.А. Построение неравновесной диаграммы состояния системы галлий–олово и ее анализ. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 39–47.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-39-47.

Aleksandrov V.D., Zozulia A.P., Frolova S.A.

Construction of the nonequilibrium state diagram of the gallium-tin system and its analysis

Thermal analysis methods were used to study the supercooling of gallium-tin system alloys under normal conditions. For this, the following samples were investigated: Ga (I); two hypoeutectic alloys 95 % Ga + 5 % Sn (II), 90 % Ga + 10 % Sn (III); eutectic alloy 96.3 % Ga + 13.7 % Sn (IV); five hypereutectic alloy with a Sn content of 20 % (V), 35 % (VI), 50 % (VII), 80 % (VIII) and pure tin (IX). The nonequilibrium state diagram of this system was constructed. In this case, the eutectic composition does not change, and the eutectic temperature drops to 5.5 °C, i.e. 26 degrees below the temperature of three-phase eutectic equilibrium. The eutectic temperature practically does not change when the eutectic alloy cooling rates vary from 0.06 to 60 °C/min. It was established that a slight decrease in supercooling appears in the hypoeutectic region with an increase in supercooling observed the hypereutectic region as the alloy composition approaches the eutectic one. The activities and activity coefficients of components on equilibrium and nonequilibrium liquidus lines were calculated. It was shown that the activities of components both on equilibrium and nonequilibrium liquidus lines in general naturally decrease, and the activity coefficients increase as the composition approaches the eutectic one. State diagrams show the concentration paths of equilibrium and non-equilibrium crystallization.

Keywords: gallium, tin, alloys, state diagram, melting, crystallization, thermal analysis, liquidus, solidus, eutectic, supercooling, activity, crystallization paths.

Aleksandrov V.D. — Dr. Sci. (Chem.), prof., head of the Department of physics and physical materials science of Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture (DonCEA) (286123, Donetsk People's Republic, Makeevka, Derzhavin str., 2). E-mail: avd-crystal@mail.ru.

Zozulia A.P. — postgraduate student of the Department of physics and physical materials science of DonCEA. E-mail: zozulyanastya@yandex.ua.

Frolova S.A. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof. of the Department of physics and physical materials science of DonCEA. E-mail: primew65@mail.ru.

Citation: Aleksandrov V.D., Zozulia A.P., Frolova S.A. Construction of the nonequilibrium state diagram of the gallium-tin system and its analysis. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 39–47 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-39-47.

Введение

Сплавы галлия с оловом широко используются при производстве полупроводниковых изделий, солнечных элементов источников света; для получения низкотемпературных припоев; для создания реперных точек, с целью градуировки средств измерения [1–5] и др. Эффективность применения этих сплавов определяется способом их приготовления и условиями затвер-

девания [6]. Для сплавов важно выявить условия тех или иных фазовых переходов на основе анализа равновесных и неравновесных диаграмм состояния.

Сплавы галлия с оловом образуют диаграмму эвтектического типа с двусторонней ограниченной растворимостью компонентов. На рис. 1 показана равновесная диаграмма Ga—Sn [6]. В доэвтектиче-

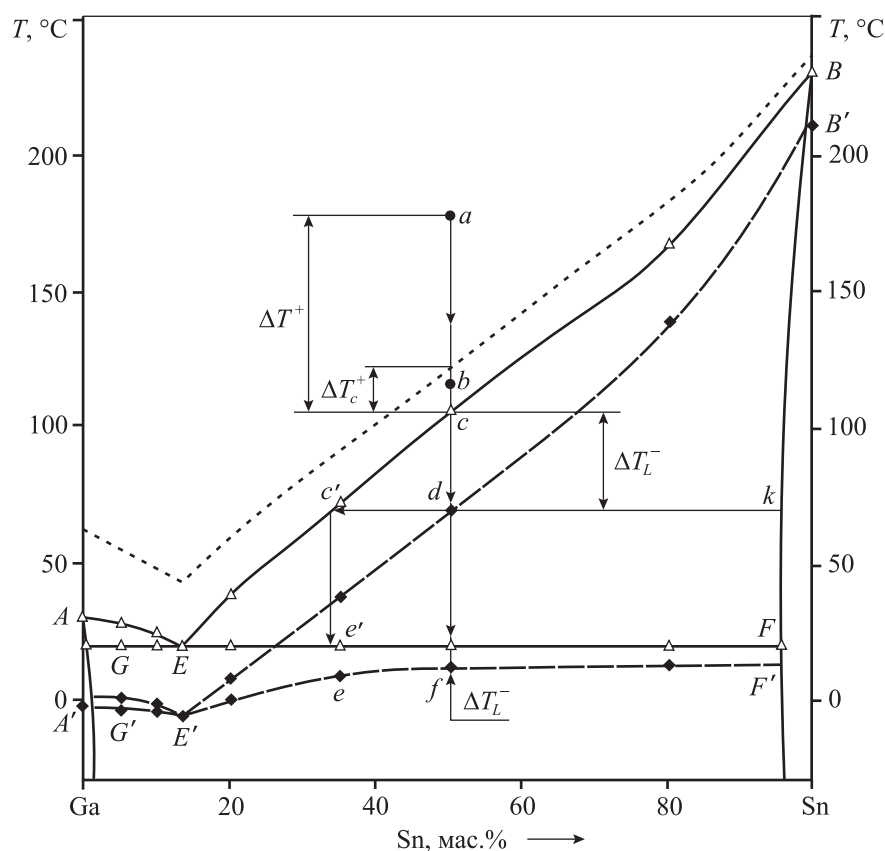


Рис. 1. Диаграмма состояния галлий—олово

Жирными линиями показана равновесная диаграмма [6]; штриховыми — неравновесная диаграмма, построенная по экспериментальным данным, приведенным в данной статье; пунктирной линией обозначена условная граница «критических» перегревов расплавов. Для сплава 50 мас.% Ga + 50 мас.% Sn показаны пути равновесной и неравновесной кристаллизации

ской области имеется α -твердый раствор на основе галлия, а в заэвтектической области — β -твердый раствор на основе олова. Таким образом, эвтектический сплав ниже температуры T_E — это смесь α - и β -твердых фаз.

По составу эвтектики в литературе приводятся разные данные. В соответствии с [6] это Ga + 8,5 мол.% Sn с эвтектической температурой $T_E = 20,5^\circ\text{C}$. Согласно [7] это Ga + 5 мол.% Sn и $T_E = 20,0^\circ\text{C}$, [8] — Ga + 8,5 мол.% Sn и $T_E = 20,6^\circ\text{C}$, [9] — Ga + 7,8 мол.% Sn и $T_E = 21,8^\circ\text{C}$.

Еще большие разногласия в литературе встречаются при исследовании переохлаждений как галлия, так и олова в зависимости от скоростей охлаждения, термической предыстории расплава, массы образцов и пр. [10–13].

Целью данной работы является попытка построения неравновесной диаграммы состояния в системе галлий—олово относительно температур ликвидуса и ее сравнения с равновесной диаграммой.

Методика эксперимента

Для контурного изображения неравновесной диаграммы и ее сравнения с равновесной были выбраны следующие массовые составы: Ga (I); два доэвтектических сплава — 95 % Ga + 5 % Sn (II) и 90 % Ga + 10 % Sn (III); эвтектический сплав 96,3 % Ga + 13,7 % Sn (IV); пять заэвтектических сплавов с содержанием олова 20 % (V), 35 % (VI), 50 % (VII), 80 % (VIII) и чистое олово (IX).

Сплавы готовили сплавлением галлия и олова (марки ОСЧ) соответствующего состава общей массой 0,5 г. При сплавлении компоненты нагревали в алундовом тигле до температуры 282°C , т.е. выше температур плавления Sn (232°C) и Ga ($29,8^\circ\text{C}$), и перемешивали до полного растворения. Нагрев и охлаждение образцов проводили в одинаковых условиях в так называемой «безградиентной» печи сопротивления. Печь с образцом находилась в холодильной камере «Веко» с температурой -30°C . Температуру измеряли хромель-копелевой (ХК) термопарой с помощью цифрового термометра UT325 с выходом на персональный компьютер. Погрешность измерения температуры составляла $\sim 0,2^\circ\text{C}$. Скорости нагревания и охлаждения в основном находились в пределах $3\text{--}4^\circ\text{C}/\text{мин}$. В отдельных случаях Ga, Sn и эвтектический сплав охлаждали также со скоростями $0,06$ и $60^\circ\text{C}/\text{мин}$. Всего изучено по 3 образца со-

ответствующего состава, на каждом из которых записывали по 5 термоциклов нагревания и охлаждения. Метод циклического термического анализа (ЦТА) заключается в том, что производится непрерывная запись термоциклов нагревания и охлаждения в координатах «температура (T) — время (τ)» в заданном интервале температур. Анализ термограмм проводили по методике [14, 15].

В работах [16–19] для галлия, олова и эвтектического сплава в системе Ga—Sn в зависимости от температуры прогрева жидкой фазы, а затем при охлаждении установлены две разновидности кристаллизации: равновесная (РК) без переохлаждения и неравновесно-взрывная (НРВК) с определенным для каждого металла переохлаждением. «Критические» перегревы (ΔT_c^+) перехода от РК к НРВК составили: $\sim 3\div 4^\circ\text{C}$ для Sn, $\sim 20\div 22^\circ\text{C}$ для Ga и $\sim 29\div 30^\circ\text{C}$ для эвтектического сплава. По этим данным схематически была обозначена граница «критических» перегревов $T_c^+ = T_L + \Delta T_c^+$ для сплавов в системе Ga—Sn, показанная пунктирной линией на рис. 1. Подобная граница обусловлена также тем, что по данным [20, 21] в сплавах Ga—Sn в жидком состоянии «необходимый перегрев» выше ликвидуса является гарантией того, что расплавленный сплав получит микрогомогенный раствор и сохранит его при любых скоростях охлаждения». Учитывая влияние перегрева на предкристаллизационное переохлаждение, термографирование всех образцов вели в интервале температур на 45°C выше и на 40°C ниже температуры плавления или температуры ликвидуса. Именно в этих условиях получались устойчивые переохлаждения, значения которых использовались для обозначения метастабильных областей и построения неравновесной диаграммы в системе Ga—Sn. Обработку полученных экспериментальных данных производили с помощью программы «Microsoft Office Excel».

Экспериментальная часть

В результате экспериментальных термографических исследований фиксировались следующие данные: при нагревании — температуры плавления Ga, Sn и эвтектики, температуры солидуса (T_E) и ликвидуса (T_L) сплавов; при охлаждении — минимальные температуры (T_m и T'_m) на начало кристаллизации переохлажденных расплавов относительно соответственно T_L и T_E .

За переохлаждение относительно T_L принималась разность $\Delta T_L^- = T_L - T_m$, а за переохлаждение относительно T_E — разность $\Delta T_E^- = T_E - T'_m$. В качестве примеров на рис. 2 приведены четыре термограммы нагрева и охлаждения галлия *а*), эвтектического сплава *б*), заэвтектического сплава *в*) и олова *г*). Следует отметить, что температуры плавления галлия, олова, эвтектического сплава, а также температуры ликвидуса и солидуса практически совпадали со справочными данными в пределах $\pm 0,5$ [6]. Эти данные приведены в табл. 1.

По точкам T_m и T'_m была построена граница метастабильности относительно температур ликвидуса и солидуса (штриховые линии на рис. 1). В результате вычерчивается неравновесная диаграмма, которая смещена вниз относительно равновесной. Видно, что линии неравновесного ликвидуса $A'E'$ и $E'B'$ смещены относительно линий равновесного ликвидуса AE и EB , а линии неравновесного солидуса $G'E'$ и $E'F'$ — относительно равновесного солидуса GE и EF . При этом состав эвтектики не меняется, а температура в точке E' становится на 26°C ниже температуры трехфазного равнове-

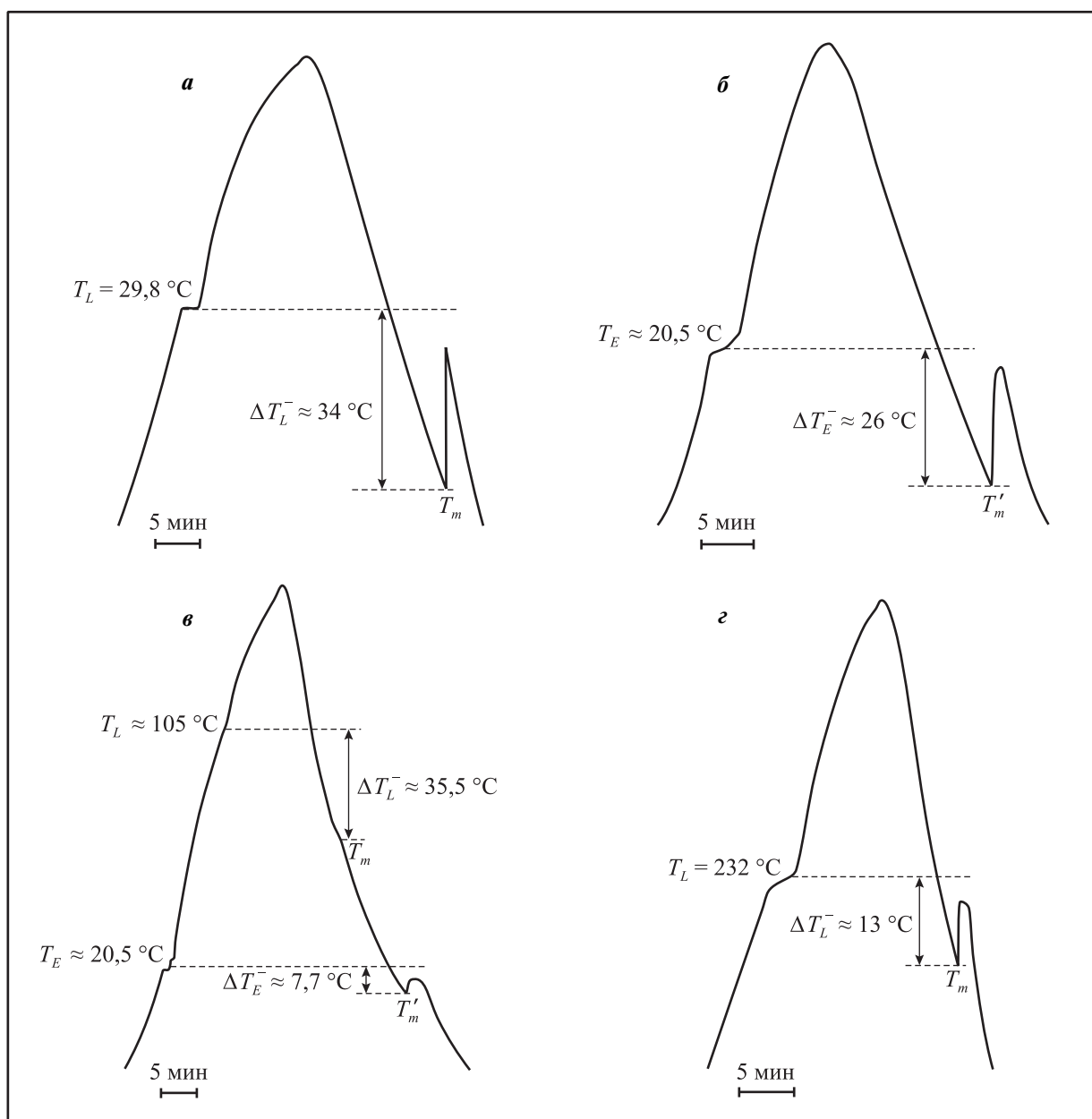


Рис. 2. Термограммы нагрева и охлаждения

а — галлий; *б* — эвтектический сплав IV; *в* — сплав VII; *г* — олово

Таблица 1

Температуры ликвидуса, солидуса и соответствующие переохлаждения сплавов в системе Ga—Sn

№ сплава	Состав сплава		T_L , °C	T_S , °C	T_m , °C	T'_m , °C	ΔT_L^- , °C	ΔT_S^- , °C
	мас.%	мол.%						
<i>I</i>	100 Ga	100 Ga	29,8		–4,2		34,0	
<i>II</i>	Ga + 5,0 Sn	Ga + 3,0 Sn	25,2	20,5	1,6	–1,1	23,6	21,6
<i>III</i>	Ga + 10,0 Sn	Ga + 6,1 Sn	24,0	20,5	0,3	–3,9	23,7	24,4
<i>IV</i> (Э)	Ga + 13,7 Sn	Ga + 8,5 Sn	20,5		–5,5		26,0	
<i>V</i>	Ga + 20,0 Sn	Ga + 12,8 Sn	37,5	20,5	10,1	10,4	27,4	20,9
<i>VI</i>	Ga + 35,0 Sn	Ga + 24,0 Sn	78,0	20,5	43,9	10,3	34,1	10,2
<i>VII</i>	Ga + 50,0 Sn	Ga + 37,0 Sn	105,1	20,5	69,6	12,8	35,5	7,7
<i>VIII</i>	Ga + 80,0 Sn	Ga + 70,1 Sn	166,2	20,5	135,9	13,0	30,3	7,5
<i>IX</i>	100 Sn	100 Sn	232,0		219,0		13,0	

сия в точке *E*. В доэвтектической области намечается небольшое понижение переохлаждений, тогда как в заэвтектической области — их увеличение при приближении состава сплава к эвтектическому. Это, возможно, объясняется тем, что галлий склонен к большим переохлаждениям, чем олово. Эксперименты на Ga, Sn и эвтектическом сплаве *IV* с использованием скоростей охлаждения 0,06 и 60 °C/мин показали, что при изменении скоростей охлаждения в этих пределах среднее переохлаждение относительно соответствующих температур плавления практически не менялось.

Ввиду того, что равновесная кристаллизация сплавов начинается при температуре ликвидус T_L , а неравновесная — при температуре T_m , представляет интерес анализ активностей компонентов при этих температурах.

Для расчета коэффициентов активностей и энергий активации как в равновесных условиях, так и в метастабильных необходимо было оценить эвтектическую составляющую и твердых α -, β -растворов в сплавах с эвтектикой. Для этого рассчитывали массовое содержание этих составляющих в сплавах.

Приведем пример расчета для сплава *VII* (50 Sn + 50 Ga, мас.%). Количество каждого из металлов в 0,5 г жидкого сплава — по 0,25 г. Так как содержание галлия в сплаве меньше, чем содержание его в эвтектике, то весь галлий расходуется на образование эвтектики. Определим массу эвтектического сплава. В 0,5 г сплава эвтектики должно содержаться 0,432 г Ga (эвт. 13,7 мас.% Sn + 86,3 мас.% Ga). При расчетах следует учитывать, что диаграм-

ма состояния Ga—Sn имеет растворимость Sn в Ga (α -твердый раствор — 0,029 мас.%) и Ga в Sn (β -твердый раствор — 4,297 мас.%), а следовательно, эвтектическая горизонталь будет равна не 100 мас.%, а 95,67 мас.%. При учете полученных данных пропорция примет вид $0,863/0,25 = 0,957/X$, откуда $X = (0,957 \cdot 0,25)/0,863 = 0,277$ г (эвт.), т.е. в сплаве 50 мас.% Sn + 50 мас.% Ga массой 0,5 г — 0,277 г эвтектики, а остальное (0,223 г) — β -твердый раствор.

Полученные значения эвтектической составляющей сплавов пересчитывали в относительные массовые и молярные концентрации и заносили в табл. 2. При расчете коэффициентов активностей и энергий активации для доэвтектических сплавов использовали молярный состав α -фазы (Y_i^α), а для заэвтектических сплавов — молярный состав β -фазы (Y_i^β).

Активности галлия (a_i^{Ga}) и олова (a_i^{Sn}) в жидком расплаве на момент начала равновесной кристаллизации при температуре T_L (т.е. в отсутствие переохлаждения) рассчитывали по уравнению Шредера [12]:

— для доэвтектических сплавов

$$a_i^{\text{Ga}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Ga}}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{\text{Ga}}} - \frac{1}{T_L} \right) \right], \quad (1)$$

— для заэвтектических сплавов

$$a_i^{\text{Sn}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_L} \right) \right], \quad (2)$$

где ΔH_L^{Ga} и ΔH_L^{Sn} — энтальпии плавления галлия (5,59 кДж/моль) и олова (7,07 кДж/моль) [13]; T_L^{Ga}

Таблица 2

Относительное содержание в сплавах с эвтектикой эвтектики и α -, β -фаз

№ сплава	Относительное содержание в сплавах с эвтектикой			
	эвтектики		α - и β -фаз (Y_i)	
	массовое	мольное	массовое	мольное
<i>II</i>	0,349	0,452	0,651	0,548 (α)
<i>III</i>	0,699	0,780	0,301	0,220 (α)
<i>IV</i> (Э)	1,0		1,0	
<i>V</i>	0,887	0,923	0,113	0,770 (β)
<i>VI</i>	0,721	0,797	0,279	0,203 (β)
<i>VII</i>	0,554	0,656	0,446	0,344 (β)
<i>VIII</i>	0,222	0,305	0,778	0,695 (β)

и T_L^{Sn} — температуры плавления галлия и олова; $R = 8,31$ Дж/(моль·К). В расчетах использовали разности температур в градусах Кельвина (К).

Коэффициенты активности галлия (g_i^{Ga}) и олова (g_i^{Sn}) в тех же условиях находили из отношений активностей к концентрациям компонентов в соответствующих сплавах (Y_i^α , Y_i^β):

$$g_i^{\text{Ga}} = a_i^{\text{Ga}} / Y_i^\alpha, \quad g_i^{\text{Sn}} = a_i^{\text{Sn}} / Y_i^\beta. \quad (3)$$

Значения активностей и коэффициентов активностей в сплавах приведены в табл. 3.

Далее оценивались (см. табл. 3) энергии активации — как в доэвтектических сплавах (W_i^{Ga}), так и в заэвтектических (W_i^{Sn}) — из следующих выражений [14]:

$$W_i^{\text{Ga}} = \frac{\Delta H_L^{\text{Ga}} (1 - T_L / T_L^{\text{Ga}}) + RT_L \ln Y_i^\alpha}{(1 - Y_i^\alpha)^2}, \quad (4)$$

$$W_i^{\text{Sn}} = \frac{\Delta H_L^{\text{Sn}} (1 - T_L / T_L^{\text{Sn}}) + RT_L \ln Y_i^\beta}{(1 - Y_i^\beta)^2}. \quad (5)$$

Энергии W_i^{Ga} и W_i^{Sn} были использованы для проверки значений коэффициентов активностей (g_i^{Ga} и g_i^{Sn}) по методике [14]:

$$g_i^{\text{Ga}} = \exp[-(1 - Y_i^\alpha)^2 W_i^{\text{Ga}} / (RT_L)], \quad (6)$$

$$g_i^{\text{Sn}} = \exp[-(1 - Y_i^\beta)^2 W_i^{\text{Sn}} / (RT_L)]. \quad (7)$$

Данные для g_i^{Ga} и g_i^{Sn} , полученные из формул (6), (7), полностью совпадают с числовыми значениями этих величин, найденными из выражений (3).

Особый интерес представляет анализ перечисленных выше параметров в переохлажденной метастабильной области на момент начала кри-

сталлизации сплавов. Обозначим активности на границе метастабильности в сплаве как δ_i^{Ga} , δ_i^{Sn} , коэффициенты активности — как γ_i^{Ga} , γ_i^{Sn} , а энергии активации — ω_i^{Ga} , ω_i^{Sn} . Для адаптации уравнений (1), (2), (4), (5) к расчету перечисленных параметров для границы метастабильности сплавов следует учитывать и границы метастабильности галлия и олова. Поскольку в данной работе галлий, олово и исследуемые сплавы в системе кристаллизовались в одних и тех же условиях, то, соответственно, можно получить граничные температуры $T_m^{\text{Ga}} = T_L^{\text{Ga}} - \Delta T_m^{\text{Ga}}$, $T_m^{\text{Sn}} = T_L^{\text{Sn}} - \Delta T_m^{\text{Sn}}$, $T_m^i = T_L^i - \Delta T_L^-$.

В данном случае «работает» логарифмика Шредера [15] и уравнения (1), (2), (4), (5) примут следующий вид:

$$\delta_i^{\text{Ga}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Ga}}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{\text{Ga}}} - \frac{1}{T_m^i} \right) \right], \quad (8)$$

$$\delta_i^{\text{Sn}} = \exp \left[\frac{\Delta H_L^{\text{Sn}}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{\text{Sn}}} - \frac{1}{T_m^i} \right) \right], \quad (9)$$

$$\omega_i^{\text{Ga}} = \frac{\Delta H_L^{\text{Ga}} (1 - T_m^i / T_m^{\text{Ga}}) + RT_m^i \ln Y_i^\alpha}{(1 - Y_i^\alpha)^2}, \quad (10)$$

$$\omega_i^{\text{Sn}} = \frac{\Delta H_L^{\text{Sn}} (1 - T_m^i / T_m^{\text{Sn}}) + RT_m^i \ln Y_i^\beta}{(1 - Y_i^\beta)^2}. \quad (11)$$

Коэффициенты активности галлия (γ_i^{Ga}) и олова (γ_i^{Sn}) в метастабильной области находили по формуле, аналогичной формуле (3):

$$\gamma_i^{\text{Ga}} = \delta_i^{\text{Ga}} / Y_i^\alpha, \quad \gamma_i^{\text{Sn}} = \delta_i^{\text{Sn}} / Y_i^\beta. \quad (12)$$

Числовые значения δ_i^{Ga} , δ_i^{Sn} , ω_i^{Ga} , ω_i^{Sn} , γ_i^{Ga} , γ_i^{Sn} также приведены в табл. 3.

Таблица 3

Активности, коэффициенты активностей и энергии активации для чистых Ga, Sn и их сплавов на линиях равновесного (a , g , W) и неравновесного (δ , γ , ω) ликвидуса

№ сплава	Без переохлаждения			С учетом переохлаждения		
	a	g	W , кДж/моль	δ	γ	ω , кДж/моль
<i>II</i>	0,9663	1,7639	–6,88	1,0233	1,9245	–7,31
<i>III</i>	0,9575	4,3433	–5,96	1,0439	4,7266	–5,81
$IV \left(\frac{Ga}{Sn} \right)$	0,9320	1,0186	–6,22	0,9879	1,0797	–23,59
	0,2970	3,4941	–3,64	0,2343	2,7562	–2,69
<i>V</i>	0,3481	4,5054	–4,56	0,2792	3,6132	–3,55
<i>VI</i>	0,4775	2,3577	–3,93	0,3846	1,8991	–2,66
<i>VII</i>	0,5681	1,6504	–3,66	0,4704	1,3667	–2,07
<i>VIII</i>	0,7769	1,1184	–4,38	0,7037	1,0130	–0,47

Из табл. 3 следует, что активности компонентов как на линии равновесного, так и на линии неравновесного ликвидуса в целом закономерным образом уменьшаются, а коэффициенты активностей возрастают по мере приближения состава к эвтектическому.

В заключение рассмотрим пути равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов. На диаграмме (см. рис. 1) в качестве примера показаны пути кристаллизации для сплава *VII* (Ga + 50 мас.% Sn). В методической части отмечалось, что в зависимости от величины прогрева расплавов и при дальнейшем охлаждении имеют место два вида кристаллизации: равновесная, если охлаждать, например, из точки b , и неравновесно-взрывная при охлаждении из точки a . В первом случае, согласно [22], путь кристаллизации проходит через точки $b \rightarrow c \rightarrow c' \rightarrow E$, так как начало кристаллизации приходится на температуру ликвидуса (т.е. на точку c). При этом начинают выпадать кристаллы β -твердого раствора на основе олова. Поскольку расплав обедняется атомами Sn, то, соответственно, жидкая фаза обогащается атомами Ga, а ее состав относительно точки d будет смещаться от точки c' до эвтектической точки E . Изменение же температуры при охлаждении проходит через точки $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$.

Схематический путь неравновесной кристаллизации зависит от ее вида. Рассмотрим вариант кристаллизации, которая может начаться в фигуративной точке d , т.е. из области переохлаждения. Если скорость тепловыделения будет значительно превышать скорость теплоотвода, то температура

(в идеале) будет изменяться по точкам $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow e$, тогда как концентрационный путь кристаллизации будет иметь вид $a \rightarrow d \rightarrow c' \rightarrow E$. Здесь вблизи точки d в переохлажденном состоянии состав жидкой фазы такой же, как и в точках a и c , а термодинамическая степень свободы i , по правилу фаз Гиббса, будет равна $i = 2 - 1 + 1 = 2$. Если же расплав в точке d или по мере подъема температуры от d до c частично закристаллизуется, то состав жидкой фазы в любой точке между d и c будет соответствовать составу в точке c' . При этом число степеней свободы i , как и в случае равновесной кристаллизации, будет равно $i = 2 - 2 + 1 = 1$, т.е. система одновариантная и двухфазная, а по конноде $c'k$ можно находить составы жидкой (α_L) и твердой (α_S) фаз: $\alpha_L = dk/c'k$, $\alpha_S = c'd/c'k$. По конноде же EF (как было раньше показано) можно определять содержание эвтектики в точке e : eF/EF , либо состав в заэвтектической области: eE/EF .

Имеется и другой вариант обозначения путей кристаллизации. Согласно кластерно-коагуляционной модели [11], образование зародышей кристаллов должно происходить в переохлажденной области, поскольку движущая сила кристаллизации, как раз для свободных энергий Гиббса между жидкой и твердой фазами, является функцией от переохлаждения. Следовательно, по мере охлаждения от точки c до точки d в расплаве накапливается определенное количество зародышей, а состав жидкости, как и в случае равновесной кристаллизации, будет меняться по линии cc' , а путь кристаллизации — по точкам $a \rightarrow c \rightarrow c' \rightarrow e$.

Заключение

Впервые для сплавов в системе Ga—Sn методами термического анализа построена неравновесная диаграмма состояния. Данная диаграмма строилась по величинам переохлаждения соответствующих расплавов, получаемых в нормальных условиях. По сравнению с равновесной диаграммой линии неравновесного ликвидуса и солидуса смещаются. При этом эвтектическая температура понижается на ~26 °С.

Предложена методика определения активностей и коэффициентов активностей компонентов на момент начала неравновесной кристаллизации из области метастабильного состояния.

Литература/References

1. Liang Zhao, Yuming Xing Ze, Wang Xin Liu. The passive thermal management system for electronic device using low-melting-point alloy as phase change material. *Appl. Therm. Eng.* 2017. Vol. 125. P. 317—327. DOI: doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.004.
2. Краюхин В.И. Состав материалов для приготовления упрочняющих паст: Пат. C09K3/10 (РФ). 2009. Krayukhin V.I. The composition of materials for the preparation of hardening pastes: Pat. C09K3 / 10 (RF). 2009 (In Russ.).
3. Roy Ch.K., Bhavnani S., Hamilton M.C., Wayne J.R., Knight R.W., Harris D.K. Thermal performance of low melting temperature alloys at the interface between dissimilar materials. *Appl. Therm. Eng.* 2016. Vol. 99. P. 72—79. DOI: doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.036.
4. Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А. Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. *Галлий и индий. Персп. материалы.* 2011. No. 3. С. 46—52. Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgovoï A.G., Pokrasin M.A. Density and surface tension of heavy liquid metal coolants. *Gallii i indii. Perspektivnye materialy.* 2011. No. 3. P. 46—52 (In Russ.).
5. Иванова А.Г., Герасимов С.Ф. Зависимость температуры фазовых переходов эвтектического сплава Ga—Zn от его морфологии. *Измер. техника.* 2009. No. 1. С. 34—37. Ivanova A.G., Gerasimov S.F. Dependence of the phase transition temperature of the eutectic alloy Ga—Zn on its morphology. *Izmeritel'naya tekhnika.* 2009. No. 1. P. 34—37 (In Russ.).
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2. Под общ. ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1997. С. 657—658. Diagrams of the state of double metallic systems: Reference. Vol. 2. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1997. P. 657—658 (In Russ.).
7. Puschin N.A., Stepanović S., Stajić V. Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1932. Vol. 209. Iss. 3. P. 329.
8. Predel B. Zustandsdiagramm und eigenschaften von Gallium-Zinn-Legierungen. *J. Less Common Metals.* 1964. Vol. 7. Iss. 5. P. 347—355.
9. Требухов А.А., Сармурзина Р.К., Сокольский Д.В. Исследование физико-химических свойств системы галлий—олово. *Журн. физ. химии.* 1985. No. 8. С. 2065—2067. Trebuhov A.A., Sarmurzina R.K., Sokolskii D.V. Study of the physicochemical properties of the gallium-tin system. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 1985. No. 8. P. 2065—2067 (In Russ.).
10. Брехаря Г.П. Влияние скорости охлаждения на переохлаждения металлов и сплавов и структурообразование: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск: ДГУ, 1976. Brekharya G.P. Influence of the cooling rate on supercooling of metals and alloys and structure formation: Abstract of the dissertation of PhD. Dnepropetrovsk: DGU, 1976 (In Russ.).
11. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. Aleksandrov V.D. Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media. Donetsk: Donbass, 2011 (In Russ.).
12. Александров В.Д., Постников В.А., Фролова С.О., Прокофьев С.В. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу: Пат. 83721 (Україна). 2008. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Frolova S.O., Prokof'ev S.V. Method of compatible cyclic and differential thermal analysis: Pat. 83721 (Ukraine). 2008 (In Ukr.).
13. Perepezko J.H. Nucleation in undercooled liquids. *Mater. Sci. Eng.* 1984. Vol. 65. Iss. 1. P. 125—135.
14. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. Shestak Ya. Theory of thermal analysis. Moscow: Mir, 1987 (In Russ.).
15. ГОСТ P532933-2009. Идентификация веществ и материалов (кривые нагревания и охлаждения по ТА, ДТА, ДСК, ТГА).

- GOST P532933-2009. Identification of substances and materials (heating and cooling curves for TA, DTA, DSC, TGA) (In Russ).
16. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации. *Металлы*. 2014. No. 1. С. 19—24.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A. Effect of the overheating of the gallium melt on its supercooling during solidification. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2014. No. 1. P. 14—19. DOI: 10.1134/S0036029514010042.
17. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn—Bi. *Расплавы*. 2003. No. 3. С. 14—21.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A. The effect of thermal processing of the liquid phase on the crystallization of alloys in the Sn—Bi system. *Rasplavy*. 2003. No. 3. P. 14—21 (In Russ.).
18. Александров В.Д., Баранников В.Д. Исследование влияния термической предыстории капель олова и свинца на их кристаллизацию методом циклического термического анализа. *Хим. физика*. 1998. Т. 17. No. 10. С. 140—147.
Aleksandrov V.D., Barannikov V.D. Study of the influence of thermal history of tin and lead drops on their crystallization by cyclic thermal analysis. *Khimicheskaya fizika*. 1998. Vol. 17. No. 10. P. 140—147 (In Russ.).
19. Александров В.Д., Фролова С.А., Амерханова Ш.К. Особенности кристаллизации эвтектического сплава в системе галлий—олово. *Металлы*. 2016. No. 3. С. 47—52.
Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Amerkhanova Sh.K. Solidification of the eutectic Ga—Sn alloy. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 5. P. 437—442. DOI: 10.1134/S0036029516050025.
20. Er-Guang Jia, Ai-Qing Wu, Li-Jun Guo, C.S. Liu, Wen-Jun Shan, Zhen-Gang Zhu. Experimental evidence of the transformation from microheterogeneous to microhomogeneous states in Ga—Sn melts. *Phys. Lett. A*. 2007. Vol. 364. Iss. 6. P. 505—509. DOI: doi.org/10.1016/j.physleta.2006.12.048.
21. Zhao Xiaolin, Bian Xiufang, Wang Changchun, Li Yunfang. The evolution of coordination structure in liquid GaSn alloy. *Chinese J. Phys.* 2018. Vol. 56. Iss. 6. P. 2684—2688. DOI: doi.org/10.1016/j.cjph.2018.10.025.
22. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1973.
Stromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. Moscow: Vysshaya shkola, 1973 (In Russ.).

НОВЫЙ ВЫСОКОПРОЧНЫЙ ЛИТЕЙНЫЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al–Zn–Mg–Ca–Fe, НЕ ТРЕБУЮЩИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2020 г. П.К. Шуркин, Н.А. Белов, А.Ф. Мусин, А.А. Аксенов

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

Статья поступила в редакцию 06.07.19 г., доработана 05.09.19 г., подписана в печать 09.09.19 г.

На основании изучения структуры, технологических и механических свойств обоснованы состав и перспективы применения литейного высокопрочного алюминиевого сплава системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe без использования термической обработки. В качестве объектов исследования были получены сплавы на основе базовой композиции Al–5,5%Zn–1,5%Mg (мас.%), совместно и раздельно легированные 0,5–1,0 % Ca и 0,5 % Fe. Объектами сравнения выступали стандартные литейные сплавы (согласно ГОСТ 1583–93): АК12М2, АМг6лч, АМ4,5Кд. Способом заливки карандашных проб был проведен тест на склонность к формированию горячих трещин вследствие затрудненной усадки. Показано, что раздельное легирование кальцием и железом не способствует улучшению трещиностойкости и отрицательно сказывается на механических свойствах. Совместное введение 1 % Ca и 0,5 % Fe позволяет повысить показатель горячеломкости до уровня свойств сплава АМг6лч. Данный эффект обусловлен образованием кальцийсодержащих фаз эвтектического происхождения и формированием благоприятной зеренной структуры, в которой отсутствуют столбчатые кристаллы. Железо в структуре сплава связано в компактные частицы фазы $Al_{10}CaFe_2$, что является следствием неравновесной кристаллизации, реализуемой при литье в кокиль. Формирование этой фазы позволило снизить количество цинка в фазе $(Al, Zn)_4Ca$ и в значительной мере сохранить состав твердого раствора (Al), о чем свидетельствуют схожие значения твердости базового сплава Al–5,5%Zn–1,5%Mg и сплава Al–5,5%Zn–1,5%Mg–1%Ca–0,5%Fe, а также превосходство этих значений перед показателями твердости сплавов, которые отдельно легированы кальцием и железом. Также твердость перспективного сплава в литом состоянии более чем на 20 HV превышает твердость марочных литейных сплавов в аналогичном состоянии. Новый сплав в литом состоянии показал конкурентоспособные механические свойства на растяжение: $\sigma_B \sim 310$ МПа, $\sigma_{0,2} \sim 210$ МПа, $\delta \sim 4$ %.

Ключевые слова: литейные алюминиевые сплавы, высокопрочные алюминиевые сплавы, система Al–Zn–Mg, кальций, железо, микроструктура, фазовый состав, механические свойства, горячеломкость.

Шуркин П.К. — аспирант, инженер кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Белов Н.А. — докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Мусин А.Ф. — магистрант, инженер кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: mu7ina@mail.ru.

Аксенов А.А. — докт. техн. наук, проф. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: aksenov@misis.ru.

Для цитирования: Шуркин П.К., Белов Н.А., Мусин А.Ф., Аксенов А.А. Новый высокопрочный литейный алюминиевый сплав на основе системы Al–Zn–Mg–Ca–Fe, не требующий термообработки.

Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 1. С. 48–58.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-48-58.

Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A.

New high-strength casting aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ca–Fe system without requirement for heat treatment

The paper substantiates the composition and prospects of using high strength Al–Zn–Mg–Ca–Fe casting aluminum alloy without heat treatment based on the study on the structure, technological and mechanical properties. Alloys of the base composition Al–5.5%Zn–1.5%Mg (wt.%) jointly and separately doped with 0.5–1.0 % Ca and 0.5 % Fe were obtained as the objects of research. Standard casting alloys according to GOST 1583–93: АК12М2, АМг6лч, АМ4,5Кд were the objects of comparison. A hot tensile test using a cast test bar was conducted to check the tendency to form hot cracks due to hindered contraction. It was shown that separate alloying with calcium and iron does not contribute to the improvement of crack resistance and adversely affects mechanical properties. Combined alloying with 1 % Ca and 0.5 % Fe improves the hot tearing resistance to the level of the АМг6лч alloy properties. This effect is due to calcium-containing phases of eutectic origin formed and a favorable grain structure created that is free from columnar grains. Iron in the alloy structure is bound in compact $Al_{10}CaFe_2$ phase particles as a result of the non-equilibrium crystallization

during permanent mold casting. The formation of this phase allowed to reduce the amount of zinc in the $(Al, Zn)_4Ca$ phase and mostly retain the (Al) solid solution composition as evidenced by similar hardness values of the $Al-5.5\%Zn-1.5\%Mg$ base alloy and $Al-5.5\%Zn-1.5\%Mg-1\%Ca-0.5\%Fe$ alloy, and the superiority of the values over the hardness of alloys separately alloyed with calcium and iron. Also the cast hardness of the promising alloy more than 20 HV higher than the cast hardness of commercial cast alloys. The new alloy in the as-cast condition exhibited competitive mechanical tensile properties: UTS ~ 310 MPa, YS ~ 210 MPa, El ~ 4 %.

Keywords: casting aluminum alloys, high-strength aluminum alloys, Al–Zn–Mg system, calcium, iron, microstructure, phase composition, mechanical properties, hot tearing resistance.

Shurkin P.K. — postgraduate student, engineer of the Department of metal forming of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: pa.shurkin@yandex.ru.

Belov N.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., chief researcher of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

Musin A.F. — graduate student, engineer of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: mu7ina@mail.ru.

Aksenov A.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of metal forming of NUST «MISIS». E-mail: aksenov@misiss.ru.

Citation: Shurkin P.K., Belov N.A., Musin A.F., Aksenov A.A. New high-strength casting aluminum alloy based on the Al–Zn–Mg–Ca–Fe system without requirement for heat treatment. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 48–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-48-58.

Введение

В настоящее время лишь две системы: Al–Si (силумины) и Al–Mg (магналии) — представляют основу марочных литейных алюминиевых сплавов, не требующих термообработки и нашедших относительно широкое применение [1, 2]. Такие сплавы привлекательны с точки зрения технологичности при литье. Без термообработки некоторые из них способны иметь показатель временного сопротивления выше 300 МПа, что позволяет отнести их к классу высокопрочных алюминиевых сплавов [3–6]. Несмотря на это, их структура и механические свойства очень чувствительны к примесям железа [7–9]. Поэтому получение таких сплавов часто связано со снижением количества этого элемента, а также с использованием специальных способов литья, например под высоким давлением. В то же время литье таких сплавов традиционными способами литья, например гравитационной заливкой в кокиль, вызывает огрубление структурных составляющих и приводит к ухудшению механических свойств [6]. В современных публикациях о повышении ресурса служебных характеристик силуминов и магналиев путем легирования рассматриваются добавки редкоземельных и переходных элементов — например, перспективными считаются добавки скандия и иттрия [10–12]. Мы полагаем, что введение таких элементов экономически нецелесообразно и достижение высокого уровня свойств алюминиевых сплавов в литом состоянии рациональными способами требует изучения новых систем легирования.

Сплавы системы Al–Zn–Mg, как правило, предназначены исключительно для обработки давлением. Добавка меди значительно повышает эффект их упрочнения после старения, и они становятся наиболее прочными среди существующих алюминиевых сплавов [2]. Однако широкий интервал кристаллизации и склонность к горячеломкости не позволяют получать качественные изделия [2] с использованием простых технологических операций литья. Наилучшие результаты были достигнуты при изготовлении отливок способом штамповки в твердотвердом состоянии [13–16]. Однако, как показано в работах [13, 17], сплав системы Al–Zn–Mg–Cu, полученный таким способом, в литом состоянии имеет низкую пластичность, а ее повышение требует обязательной термической обработки. Единственный литейный сплав, представленный в ГОСТ 1583-93 и демонстрирующий эту систему, — сплав АЦ4Мг, содержащий до 4,5 % Zn, 2 % Mg и малые добавки марганца и титана. Данный сплав не нашел широкого применения из-за низких литейных свойств [1]. Интерес для настоящей работы представляет склонность сплавов такого типа к самозакаливанию как результат кристаллизации отливки [18]. Аналогичный эффект наблюдается при кристаллизации сварного шва из деформируемого сплава 7005 [2]. С одной стороны, повышение литейных свойств таких сплавов в некоторых работах достигается за счет добавок титана, циркония, хрома и даже серебра [19, 20]. С другой стороны, по данным

[21], присутствие более 0,3 % Fe вызывает образование иглообразных включений фазы Al_3Fe и резкое снижение коррозионной стойкости, поэтому содержание этого элемента жестко ограничивается. Тенденция к получению литейных алюминиевых сплавов в условиях рециклинга [22], где примесь железа неизбежна, требует изменения подхода к разработке новых сплавов. В частности, возможно связывание железа в многокомпонентные фазы с компактной морфологией.

Достаточно много работ посвящено эффективности легирования никелем, который особенно привлекателен с точки зрения как повышения литейных свойств, так и отсутствия взаимодействия с цинком и магнием, а также возможности введения более 0,5 % Fe для получения компактной фазы Al_9FeNi [1, 23, 24]. Авторы [25–28] считают обоснованным замену дорогостоящего никеля кальцием, который позволяет существенно снизить плотность сплавов. По данным [25, 28], объемная доля интерметаллидов фазы Al_4Ca в двойном эвтектическом сплаве системы $Al-Ca$ порядка в 3 раза больше, чем включений фазы Al_3Ni в аналогичном сплаве системы $Al-Ni$. Кристаллизация кальцийсодержащих сплавов системы $Al-Zn-Mg$ сопровождается частичным замещением алюминия цинком в фазе Al_4Ca . Получаемая фаза $(Al, Zn)_4Ca$ обладает широкой областью гомогенности по растворимости цинка, что снижает его количество в твердом алюминиевом растворе после закалки [26–28]. Однако, по данным [26], эффект упрочнения можно в большей степени сохранить вследствие добавки железа и образования фазы $Al_{10}CaFe_2$. Симбиоз этих двух интерметаллидных фаз в структуре на основе твердо-

го раствора (Al) может способствовать получению высокого уровня технологических и механических свойств новых литейных сплавов системы $Al-Zn-Mg-Ca-Fe$ без применения термообработки.

Целью работы являлось обоснование перспектив нового высокопрочного сплава системы $Al-Zn-Mg-Ca-Fe$ для изготовления из него отливок, не требующих термообработки.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

— исследовать эволюцию структуры, литейных и механических свойств базовой композиции $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg$, дополнительно легированной кальцием и железом;

— сравнить характеристики нового сплава со свойствами стандартных литейных сплавов АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2.

Объекты и методики исследования

В качестве объектов исследования были получены 8 сплавов, состав которых, согласно спектральному анализу, проведенному на эмиссионном спектрометре ARL3460 (Thermo Fisher Scientific, США), представлен в табл. 1. Три из них являются контрольными композициями, отвечающими составам литейных сплавов по ГОСТ 1583-93: АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2 (зарубежные аналоги 535.0, 201.0 и 383.0). Среди них наиболее прочным считается сплав АМ4,5Кд, который, однако, всегда подвергается термообработке и общепризнанно имеет низкие литейные свойства [1]. Тем не менее он нашел применение в ответственных отраслях, и его характеристики

Таблица 1
Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав	Содержание легирующих элементов, мас. %								
	Zn	Mg	Ca	Fe	Si	Cu	Cd	Mn	Al
$Al-5,5Zn-1,5Mg$	5,31	1,34	до 0,01	0,08	0,05	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
$Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Fe$	5,40	1,39	0,02	0,46	0,10	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
$Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Ca-0,5Fe$	5,59	1,52	0,42	0,44	0,05	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
$Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ca$	5,50	1,52	0,89	0,05	0,07	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
$Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ca-0,5Fe$	5,49	1,47	0,88	0,43	до 0,01	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
АМгблч	0,02	7,41	до 0,01	0,18	0,16	до 0,01	до 0,01	до 0,01	Ост.
АМ4,5Кд	до 0,01	0,01	до 0,01	0,11	0,07	5,15	0,19	0,5	Ост.
АК12М2	0,58	0,20	до 0,01	0,68	11,31	1,82	до 0,01	0,22	Ост.

на фоне предлагаемого сплава системы Al—Zn—Mg—Ca—Fe представляют интерес. Другие сплавы содержат постоянные концентрации цинка (5,5 %) и магния (1,5 %), а дополнительное совместное и раздельное легирование кальцием и железом преследует цель наглядно продемонстрировать эффективность совместного введения этих элементов.

Выплавку сплавов проводили в электрической печи сопротивления «Nabertherm K 1/13» (Nabertherm, Германия) при температуре не более 800 °С. Семь сплавов готовили в лабораторных условиях с использованием в качестве шихтовых материалов алюминия А7 (ГОСТ 11069-2001), цинка Ц0А (ГОСТ 3640-94), магния Мг90 (ГОСТ 804-93), меди М1 (ГОСТ 859-2001), чистого кадмия, а также лигатур Al—10%Fe, Al—15%Ca, Al—20%Mg. Сплав АК12М2 был предоставлен заводом алюминиевых сплавов (АО «ЗАС», г. Подольск) в виде чушки массой 5 кг. Разливку проводили при температуре не выше 750 °С в кокиль, представляющий собой литейную карандашную пробу на горячеломкость с диаметрами стержней 10, 12, 14 и 16 мм. За показатель горячеломкости (ПГ) был принят максимальный диаметр стержня, в котором образовалась трещина. Для исследования структуры были получены малогабаритные лабораторные слитки, а для механических испытаний — прутковые заготовки диаметром 20 мм согласно ГОСТ 1583-93. Скорость охлаждения в обоих случаях составляла 20 К/с. Характер неравновесной кристаллизации изучали расчетным способом по модели Sheil-Gulliver в программе «Thermo-Calc» (база данных TTAL5 Al-Alloys v5.1) [29], а также экспериментальным построением кривой охлаждения с помощью регистрирующего прибора АКТАКОМ-2006 (Lutron Electronic Enterprise Co. Ltd., Тайвань) и ХА-термопары. Образцы для анализа микроструктуры изготавливали способом последовательной механической шлифовки и полировки с использованием алмазной суспензии с фракцией 3 и 1 мкм. Общий анализ структуры проводили способом оптической микроскопии (ОМ) на микроскопе «Axio Observer D1m» (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Германия), на котором также выполняли оценку зеренной структуры образцов, подвергнутых оксидированию при $U = 20$ В и $I = 0,5$ А в электролите, содержащем 5 мл HBF_4 (48 %) на 200 мл воды. Подробный анализ структуры, включая определение состава твердого раствора (Al) и интерметаллидных фаз,

осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «Vega 3» (Tescan, Чехия), который укомплектован системой локального микроанализа (МРСА) производства «Oxford Instruments» (Великобритания) и программным обеспечением «Aztec».

Механические свойства оценивали по результатам измерения твердости по Виккерсу (HV , ГОСТ 2999-75) на установке DUROLINE МН-6 (Metkon, Турция) при нагрузке 9,8 Н и выдержке 10 с, а также по результатам испытаний на одноосное растяжение при комнатной температуре (ГОСТ 1497-84) на машине «Zwick Z250» (Zwick GmbH & Co. KG, Германия), оснащенной ЭВМ. Определяли значения временного сопротивления (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ).

Все экспериментальные сплавы исследовались в литом состоянии.

Результаты и их обсуждение

Известно, что твердожидкое состояние в процессе кристаллизации характеризуется крайне низкими показателями пластичности — в частности, по данным [30], показатель относительного удлинения может быть менее 0,1 %. Затрудненная усадка в месте перехода от основного стержня к головке карандашной пробы приводит к появлению растягивающих напряжений и пластической деформации, в результате чего происходит формирование горячих трещин. Как видно из рис. 1, модельный сплав Al—5,5Zn—1,5Mg—1Ca—0,5Fe имеет схожую со сплавом АМгблч технологичность при литье и менее склонен к образованию горячих трещин, чем сплав АМ4,5Кд и другие модельные сплавы системы Al—Zn—Mg.

Склонность сплавов к образованию горячих трещин связана с эффективным интервалом кристаллизации (ЭИК), который составляет разницу между температурой начала линейной усадки и температурой солидус. Согласно работе [23], для сплавов системы Al—Zn—Mg можно рассчитать ЭИК по модели неравновесной кристаллизации Sheil-Gulliver как разницу между температурой образования 85 % твердой фазы и неравновесным солидусом, отвечающим за образование фазы Т, которая отвечает составу $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ [28]. Согласно рис. 2, нижняя граница интервала является постоянной величиной и составляет 483 °С. Характер кристаллизации и значение ЭИК значительно из-

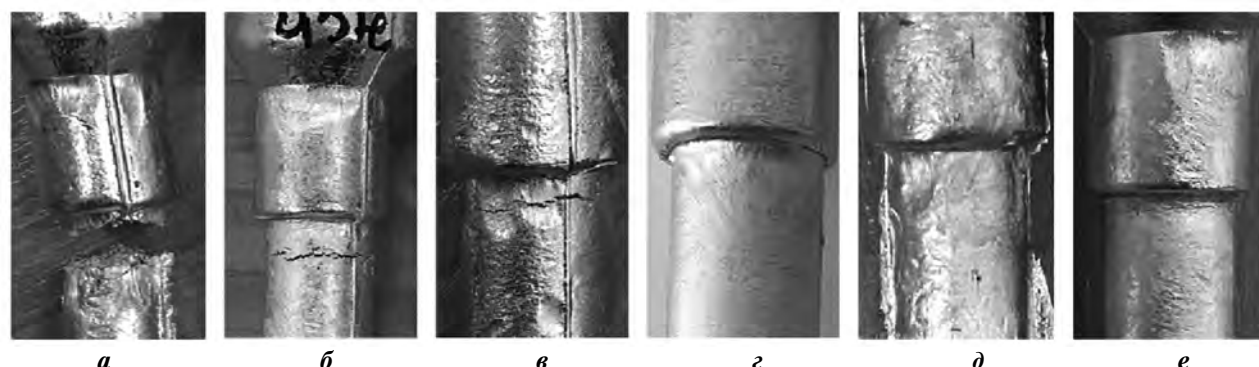


Рис. 1. Горячеломкость экспериментальных сплавов

a – Al–5,5Zn–1,5Mg ($PII = 16$); *б* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe ($PII = 16$); *в* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca ($PII = 16$); *г* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe ($PII = 14$); *д* – AMгблч ($PII = 14$); *е* – AM4,5Кд ($PII = 16$)

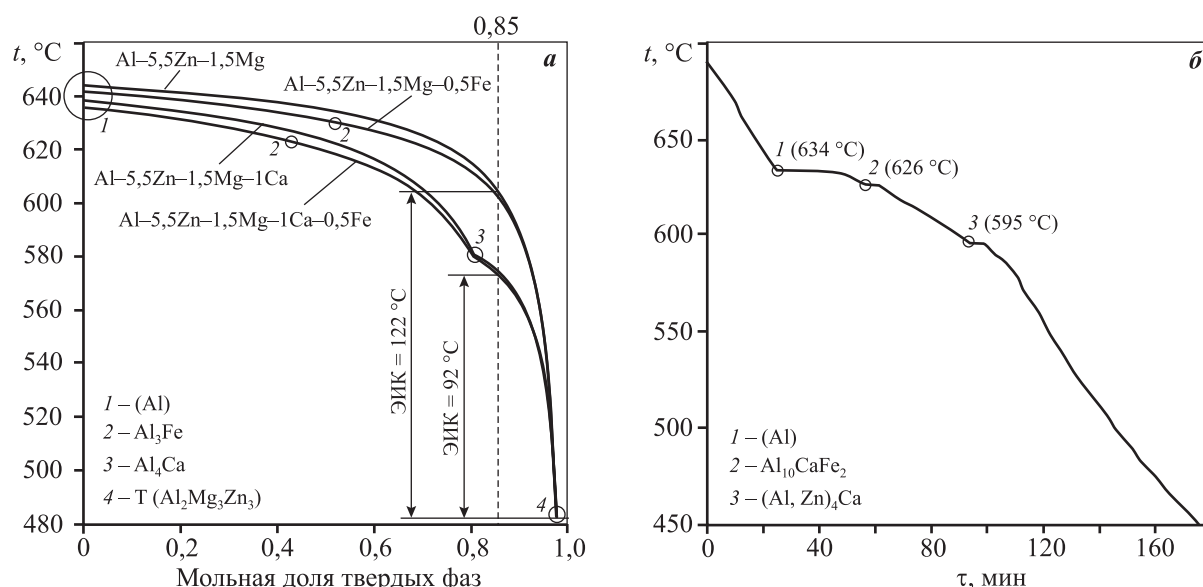


Рис. 2. Неравновесная кристаллизация экспериментальных сплавов

a – расчетная зависимость мольной доли твердых фаз от температуры по модели Sheil-Gulliver;
б – экспериментальная кривая охлаждения сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe

меняются вследствие добавки кальция. По сравнению с базовым сплавом и сплавом с добавкой 0,5 % Fe, которые склонны к горячеломкости, сплавы с 1 % Ca имеют на 10 $^\circ\text{C}$ меньшую температуру ликвидус, а также на 30 $^\circ\text{C}$ меньший ЭИК. Однако, как было показано ранее, добавка 1 % Ca недостаточна для получения конкурентоспособных литейных свойств, что может быть связано с малой объемной долей эвтектической фазы. Наиболее вероятно, что в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe ее объемная доля выше, что вызвано формированием тройной эвтектики (Al) + (Al, Zn) $_4$ Ca + $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$.

Экспериментальная кривая охлаждения хорошо согласуется с расчетной кривой (см. рис. 2, б).

В частности, можно отметить, что тепловой эффект от образования фазы Т слишком мал для его фиксации способом прямого термоанализа. При этом видно, что из-за растворения цинка в фазе Al_4Ca температура образования последней, по сравнению с расчетом, выше на 17 $^\circ\text{C}$, что может также сказаться на сужении ЭИК и повышении литейных свойств соответственно.

Роль железа в повышении литейных свойств может заключаться в значительном увеличении количества зерен твердого раствора (Al) в твердом жидком состоянии. Применение железа в качестве модификатора рассматривалось в работе [31]. Указано, что среди спектра его концентраций от 0,2 до 1,2 %, введенных в чистый алюминий, наибо-

лее эффективной показала себя добавка 0,5 % Fe, которая позволяет полностью избежать появления столбчатых кристаллов. В сплавах, содержащих эвтектику, вопрос размера зерен алюминия считается второстепенным из-за сильного видоизменения их границ. Однако мы полагаем, что именно малая добавка железа позволила получить преимущество сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe перед сплавом Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca, в котором, согласно проведенному эксперименту, не наблюдалось влияния 1 % Ca на размер зерна. Макрошлифы, изготовленные из головок образцов из карандашной литейной пробы, имели диаметр 30 мм. На рис. 3 показано сравнение зеренной макро- и микроструктуры базового сплава Al–5,5Zn–1,5Mg и сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, свидетельствующее о наличии в первом достаточно широкой зоны (~2÷5 мм) приграничных столбчатых зерен, наличие которых сильно снижает трещиностойкость, а также крупных (до 2 мм) зерен в центральной части, форма которых близка к равноосной. Во втором сплаве наблюдается мелкозернистая структура, в которой сильно искажены границы. При этом видно, что столбчатые зерна отсутствуют, что подтверждает положительное влияние железа на модифицирование кристаллов твердого раствора (Al).

На рис. 4 показаны микроструктуры экспериментальных модельных и контрольных сплавов. С последовательным добавлением в базовый сплав нерастворимых легирующих элементов в виде кальция и железа, прежде всего, значительно увеличивается количество эвтектической составляющей. В сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg (рис. 4, а) структура

состоит из твердого раствора (Al), а неравновесные включения фазы Т распределены неравномерно и представляют собой короткие прожилки по границам дендритных ячеек твердого раствора (Al). С добавкой железа появляются характерные иглообразные и скелетообразные включения, вероятно, фазы Al_3Fe (рис. 4, б). Последний тип характерен для относительно больших скоростей охлаждения [1], реализованных в данной работе при литье в кокиль. Сплав Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe, несмотря на формирование кальцийсодержащей эвтектики, также содержит иглообразные включения (рис. 4, в). Структура сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca (рис. 4, г) состоит из дисперсных включений фазы $(Al, Zn)_4Ca$ и выглядит наиболее благоприятной среди всех модельных сплавов системы Al–Zn–Mg. При этом оптимальный, с точки зрения технологичности, сплав Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe также содержит схожие компактные фазы по границам дендритных ячеек (рис. 4, д), а присутствие 0,5 % Fe в составе не вызвало существенного огрубления структуры, в связи с чем можно предположить, что большая часть железа связана в фазу $Al_{10}CaFe_2$. Такая картина существенно отличается от структуры сплава АМгблч, в котором интерметаллидные включения имеют округлый размер, относительно равномерно распределены по матрице и, вероятно, имеют состав Al_3Mg_2 [1] (рис. 4, е). Однако следует принять во внимание, что такая структура обеспечивается более чем в 2 раза меньшим содержанием железа. В сплаве АМ4,5Кд также жестко ограничено количество железа, что, тем не менее, не позволяет получить благоприятную литую структуру (рис. 4, ж). Про-

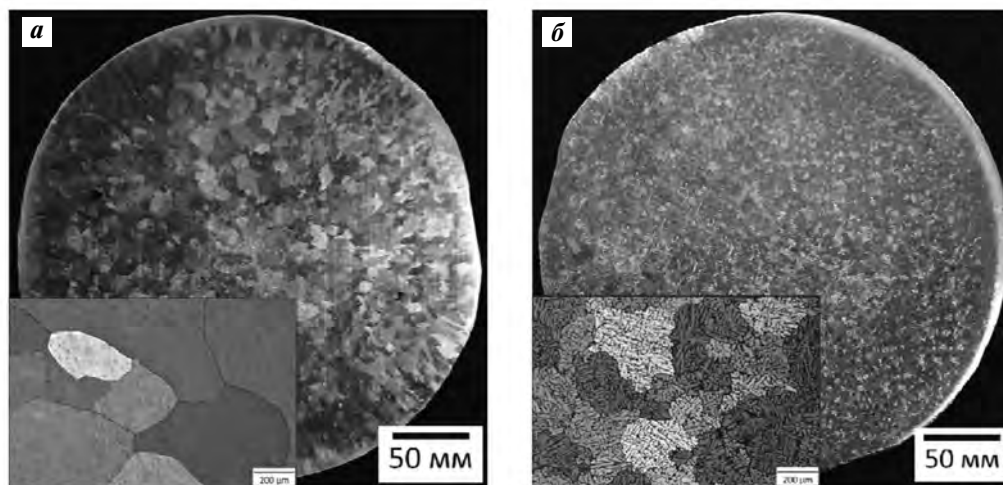


Рис. 3. Зеренная структура экспериментальных сплавов Al–5,5Zn–1,5Mg (а) и Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe (б)

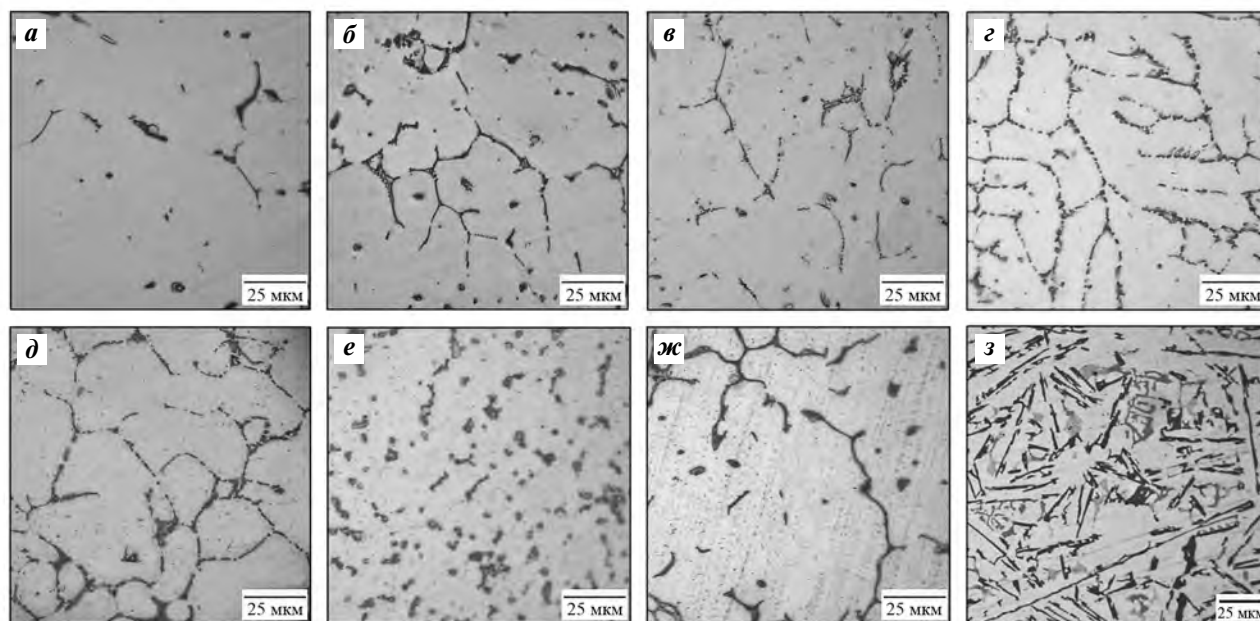


Рис. 4. Микроструктуры экспериментальных сплавов в литом состоянии

a – Al–5,5Zn–1,5Mg; *б* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe; *в* – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe; *г* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca; *д* – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe; *е* – AMгблч; *ж* – AM4,5Кд; *з* – АК12М2

жилки, вероятно соответствующие составу фазы Al_2Cu [1], имеют протяженный вид, несмотря на получение сплава при аналогичной с другими модельными сплавами скорости охлаждения. Такие прожилки по границам зерен (Al) являются концентраторами напряжений и препятствуют получению высокого уровня пластичности в литом состоянии. Их растворение требует отжига от 5 до 14 ч при температуре 535–545 °C [1]. В свою очередь структура сплава АК12М2 отличается сложным строением (рис. 4, з). Она содержит пластинчатую эвтектику (Al) + (Si) и интерметаллиды, различающиеся по составу и морфологии: прожилки фазы Al_2Cu , иглообразные включения фазы Al_5FeSi и скелеты фазы $Al_{15}(Fe,Mn)_2Si_3$ [28]. Такая структура является наиболее грубой среди всех литых структур экспериментальных сплавов данной работы. Для реализации более благоприятной морфологии структурных составляющих сплав АК12М2 практически всегда получают способом литья под давлением.

Структура литейных сплавов значительно зависит от скоростных условий охлаждения. Для сравнительного анализа был получен образец перспективного сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe, кристаллизация которого происходила в печной атмосфере, что позволило получить скорость охлаждения порядка 1 К/мин и структуру, прибли-

зительно соответствующую равновесной. В частности, в ней наблюдается значительное количество иглообразных включений фазы Al_3Fe размером до 100 мкм и монолитных скелетов фазы $(Al, Zn)_4Ca$ (рис. 5, а). Состав этих фаз был подтвержден результатами МРСА (табл. 2). При медленном охлаждении цинк распределяется между твердым раствором (Al) и фазой $(Al, Zn)_4Ca$. Следов фазы Т не обнаружено. Следует отметить, что формирование такой неблагоприятной структуры, вероятно, будет происходить также и при литье в разовые формы, что накладывает незначительные ограничения при практическом применении данного сплава. Структура кокильной отливки, предназначенной для механических испытаний, согласуется со структурой, полученной на оптическом микроскопе. Карта распределения элементов, сфокусированная на элементах Ca и Fe, свидетельствует о присутствии железа в тройных стыках эвтектики по границам дендритных ячеек, спектр в которых указывает на наличие в них совместно фаз $Al_{10}CaFe_2$ и $(Al, Zn)_4Ca$. Более быстрое охлаждение способствует изменению характера распределения цинка между фазами. В частности, в фазе $(Al, Zn)_4Ca$ его количество в 2 раза меньше, чем в структуре сплава после охлаждения в печи, что также может быть связано с образованием фазы $Al_{10}CaFe_2$. В связи с этим в

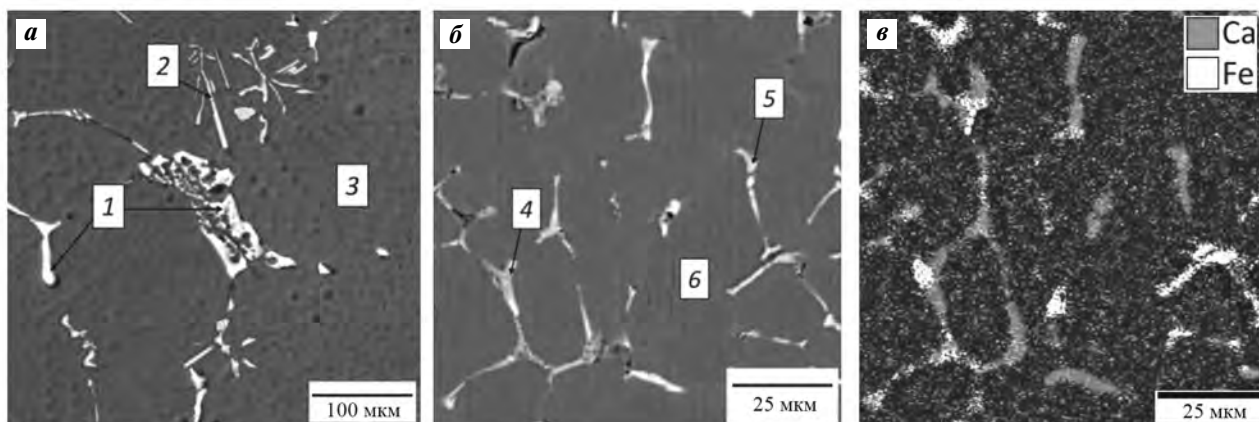


Рис. 5. Морфология интерметаллидных фаз в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe (СЭМ)

a – микроструктура образца после кристаллизации в печи

б – микроструктура кокильной отливки для механических испытаний

в – карта распределения кальция и железа в микроструктуре кокильной отливки

Таблица 2

Результаты МРСА структуры сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe в литом состоянии

Спектр (см. рис. 5)	Содержание элементов, мас. %					Фаза
	Zn	Mg	Ca	Fe	Al	
1	32,88	0,00	21,44	0,00	Ост.	(Al, Zn) ₄ Ca
2	0,00	0,00	0,00	37,87	Ост.	Al ₃ Fe
3	5,85	1,55	0,00	0,00	Ост.	(Al)
4	15,43	0,00	7,83	9,57	Ост.	Al ₁₀ CaFe ₂ + (Al, Zn) ₄ Ca
5	17,25	1,74	7,69	0,00	Ост.	(Al, Zn) ₄ Ca + T
6	5,34	1,33	0,00	0,00	Ост.	(Al)

структуре выявляется также незначительное присутствие фазы Т.

Вышеуказанные рассуждения показывают, что кальций и железо необходимы, прежде всего, для улучшения технологических свойств, а цинк и магний способствуют повышению прочности. Аналогично результатам работы [26], сравнение значений твердости, представленное на рис. 6, свидетельствует об отрицательном влиянии отдельно введенных кальция и железа, в то время как совместное легирование этими элементами способствует повышению твердости. Это, вероятно, связано с формированием фазы Al₁₀CaFe₂ и уменьшением количества фазы (Al, Zn)₄Ca. В то же время можно полагать, что количество цинка и магния в твердом растворе (Al) сплава Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe сопоставимо с их концентрацией в сплаве Al–5,5Zn–1,5Mg, так как значения твердости этих сплавов достаточно близки и со-

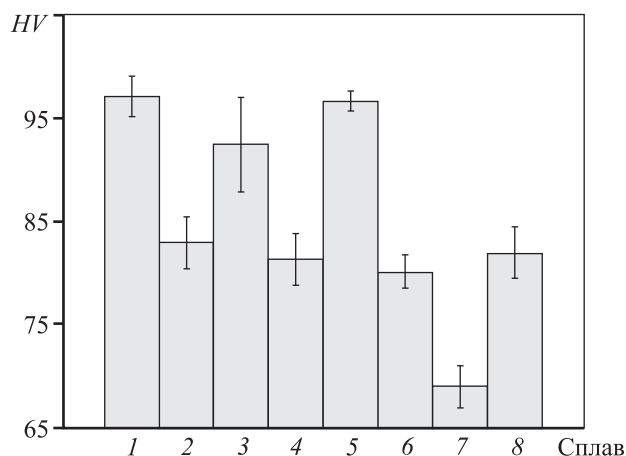


Рис. 6. Твердость экспериментальных сплавов в литом состоянии

1 – Al–5,5Zn–1,5Mg; 2 – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Fe; 3 – Al–5,5Zn–1,5Mg–0,5Ca–0,5Fe; 4 – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca; 5 – Al–5,5Zn–1,5Mg–1Ca–0,5Fe; 6 – AMгблч; 7 – AM4,5Кд; 8 – АК12М2

ставляют ~97 HV. Это значение более чем на 15 ед. больше, чем у сплавов АМгблч и АК12М2, и на 30 ед. больше, чем у сплава АМ4,5Кд.

Результаты механических испытаний на одноосное растяжение сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$ представлены в табл. 3. Показатели механических характеристик трех разрывных образцов имеют удовлетворительную сходимость. В частности, все значения условного предела текучести преодолели барьер 200 МПа. Изготовление отливки способом литья в кокиль позволило получить в литом состоянии показатель временного сопротивления выше 300 МПа и относительное удлинение на уровне 4 %, что значительно превышает свойства в аналогичном состоянии стандартных силуминов и магналиев.

Структура излома образцов демонстрирует хрупко-вязкий характер разрушения (рис. 7), что, тем не менее, не препятствовало получению кон-

курентоспособных показателей. Разрушение частично происходило по сечению эвтектических включений, малая часть которых имела относительно крупный линейный размер (до 25 мкм). Преобладающая же часть интерметаллидов достаточно дисперсна.

Следует отметить, что ресурс повышения механических свойств сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$, который запатентован применительно к литью в металлические формы [32], явно не исчерпан. Например, в случае получения такого сплава способом литья под давлением, они, вероятно, могут значительно повыситься за счет реализуемой в процессе высокой скорости охлаждения и диспергирования структуры соответственно.

Выводы

1. Исследована группа модельных сплавов на основе матричной системы $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}$, совместно и отдельно легированных кальцием и железом. Показано, что совместное легирование кальцием и железом позволяет улучшить литейные свойства до уровня свойств сплава АМгблч за счет образования кальцийсодержащей эвтектики и модифицирования зерен твердого раствора (Al).

2. Структура оптимального сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$ состоит из включений фаз $(\text{Al}, \text{Zn})_4\text{Ca}$ и $\text{Al}_{10}\text{CaFe}_2$ равновесного происхождения и малого количества фазы Т, образовавшейся в условиях неравновесной кристаллизации. Получение отливок способом литья в кокиль дает возможность избежать образования игольчатой фазы Al_3Fe .

3. Значения твердости сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$ в литом состоянии превосходят показатели других модельных сплавов системы $\text{Al}-\text{Zn}-\text{Mg}$, а также контрольных сплавов АМгблч, АМ4,5Кд и АК12М2. Благодаря оптимальному сочетанию структурных характеристик получены стабильные конкурентоспособные механические свойства, несмотря на хрупко-вязкий характер разрушения, в частности $\sigma_{\text{в}} = 300 \pm 20$ МПа, $\sigma_{0,2} = 214 \pm 5$ МПа, $\delta = 4 \pm 1,2$ %.

4. Экономность легирования нового сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$, его технологические и механические свойства в литом состоянии позволяют сделать вывод о перспективах получения из него отливок способом литья в постоянные формы и его конкурентоспособности по сравне-

Таблица 3
Механические свойства сплава
 $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$ в литом состоянии

Номер образца	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
1	222	340	5,6
2	205	279	2,6
3	214	309	3,5
Среднее	214 ± 5	300 ± 20	$4 \pm 1,2$

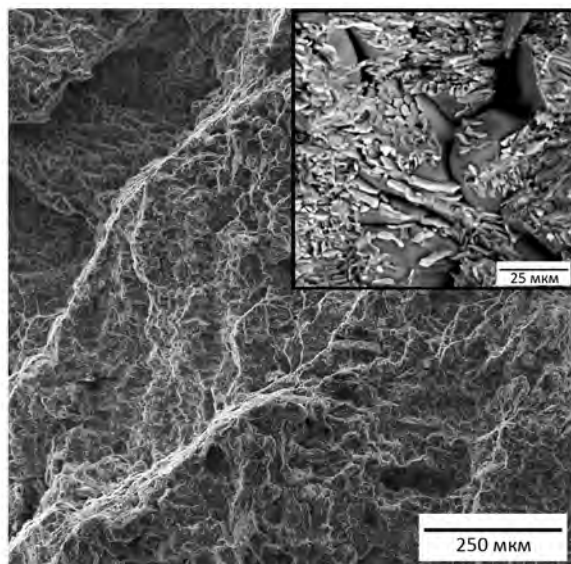


Рис. 7. Фрактограмма разрывного образца из экспериментального сплава $\text{Al}-5,5\text{Zn}-1,5\text{Mg}-1\text{Ca}-0,5\text{Fe}$ в литом состоянии

нию со стандартными литейными алюминиевыми сплавами систем Al—Si, Al—Mg и Al—Cu.

Работа выполнена при поддержке
Задания № 11.2072.2017/4.6.

Литература/References

1. Glazoff M., Khvan A., Zolotarevsky V., Belov N., Dinsdale A. Casting aluminum alloys. 2-nd ed.: Their physical and mechanical metallurgy. Elsevier, 2018.
2. Hatch J.E. Aluminum: Properties and physical metallurgy. Ohio: American Society for Metals, 1984.
3. Dong X., Yang H., Zhu X., Ji S. High strength and ductility aluminium alloy processed by high pressure die casting. *JALCOM*. 2019. Vol. 773. P. 86—96. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.260.
4. Ji S., Watson D., Fan Z., White M. Development of a super ductile diecast Al—Mg—Si alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 556. P. 824—833. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.074.
5. Zhang P., Li Z., Liu B., Ding W., Peng L. Improved tensile properties of a new aluminum alloy for high pressure die casting. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 651. P. 376—390. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.127.
6. Zuqi H., Li W., Shulin L., Peng Z., Shusen W. Research on the microstructure, fatigue and corrosion behavior of permanent mold and die cast aluminum alloy. *Mater. Design*. 2014. Vol. 55. P. 353—360. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.012.
7. Závodská D., Tillová E., Švecová I., Kuchariková L., Chalupová M. Secondary cast Al-alloys with higher content of iron. *Mater. Today. Proc.* 2018. Vol. 5. P. 26680—26686. DOI: doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.135.
8. Yang H., Ji S., Fan Z. Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al—Si—Cu alloys. *Mater. Design*. 2015. Vol. 85. P. 823—832. DOI: doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.074.
9. Богданова Т.А., Меркулова Г.А., Гильманишина Т.Р. Влияние содержания железа и марганца на структуру литого изделия из алюминиевого сплава АК12. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2018. No. 9. С. 3—7.
Bogdanova T.A., Merkulova G.A., Gil'manshina T.R. Effect of iron and manganese content on the structure of cast article from aluminum alloy AK12. *Met. Sci. Heat Treat*. 2019. Vol. 60. Iss. 9—10. P. 555—559. DOI: doi.org/10.1007/s11041-019-00318-0.
10. Cong X., Chaoli M., Yufeng S., Shuji H., Guangxi L., Shaokang G. Optimizing strength and ductility of Al—7Si—0.4 Mg foundry alloy: Role of Cu and Sc addition. *JALCOM*. 2019. Vol. 810. P. 151944. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151944.
11. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al—Mg—Si—Mn high-pressure die casting alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. Vol. 759. P. 603—612. DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.038.
12. Bingbing W., Weiping C., Lusheng L., Xueyang C., Li Z., Zhiqiang F. Effect of trace yttrium addition on the microstructure and tensile properties of recycled Al—7Si—0.3Mg—1.0Fe casting alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. Vol. 666. P. 165—175. DOI: https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.036.
13. Fei-fan W., Wen M., Hong-wei Z., Zhi-qiang H. Effects of under-aging treatment on microstructure and mechanical properties of squeeze-cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2018. Vol. 28. No. 10. P. 1920—1927. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64837-X.
14. Fan C.H., Chen Z.H., He W.Q., Chen J.H., Chen D. Effects of the casting temperature on microstructure and mechanical properties of the squeeze-cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *JALCOM*. 2010. Vol. 504. Iss. 2. P. L42—L45. DOI: http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.012.
15. Dong J., Cui J.Z., Yu F.X., Zhao Z.H., Zhuo Y.B. A new way to cast high-alloyed Al—Zn—Mg—Cu—Zr for super-high strength and toughness. *J. Mater. Proc. Technol.* 2006. Vol. 171. Iss. 3. P. 399—404. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.07.010.
16. Cheng-kun Z., Wei-wen Z., Da-tong Z., Yuan-yuan L. Low cycle fatigue behavior of T4-treated Al—Zn—Mg—Cu alloys prepared by squeeze casting and gravity die casting. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2015. Vol. 25. Iss. 11. P. 3505—3514. DOI: http://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63992-9.
17. Xinwei L., Qizhou C., Bingyi Z., Yating X., Bing L. Effect of nano TiN/Ti refiner addition content on the microstructure and properties of as-cast Al—Zn—Mg—Cu alloy. *JALCOM*. 2016. Vol. 675. 5 P. 201—210. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.091
18. Левчук В.В., Трапезников А.В., Пентюхин С.И. Коррозионно-стойкие литейные алюминиевые сплавы (обзор). *Тр. ВИАМ*. 2018. No. 7(67). С. 33—40. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-33-40.
Levchuk V.V., Trapeznikov A.V., Pentyukhin S.I. Corrosion-resistant cast aluminum alloys (overview). *Trudy VIAM*. 2018. No. 7 (67). P. 33—40 (In Russ.). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-33-40.
19. Xinyan Y., Jen C.L., Cagatay Y., Larry Z., Xavier D., Robert T., Eric L. An Al—Zn—Mg—Ag high-strength alloy for aerospace and automotive castings. EP1885897A2 (EU). 2006.

20. Jesik S., Taehyeong K., Dong E.K., Dongkwon K., Kitae K. Castability and mechanical properties of new 7xxx aluminum alloys for automotive chassis/body applications. *JALCOM*. 2017. Vol. 698. P. 577–590. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.269.
21. Benedetti A.V., Cabot P.L., Garrido J.A., Moreira A.H. Influence of iron addition on the microstructure and the electrochemical corrosion of Al–Zn–Mg alloys. *J. Appl. Electrochem.* 2001. Vol. 31. Iss. 3. P. 293–300. DOI: http://doi.org/10.1023/A:1017566002951.
22. Zaki Ahmad. Aluminium alloys — new trends in fabrication and applications. *Croatia: InTech*, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.5772/3354.
23. Zolotarevskii V.S., Pozdnyakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al–Zn–Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation. *Phys. Met. Metallogr.* 2014. Vol. 115. Iss. 3. P. 286–294. DOI: http://doi.org/10.1134/S0031918X13120107.
24. Akopyan T.K., Belov N.A. Approaches to the design of the new high-strength casting aluminum alloys of 7xxx series with high iron content. *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 1. P. 20–27. DOI: 10.17580/nfm.2016.01.04.
25. Наумова Е.А. Использование кальция в сплавах: от модифицирования до легирования. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 2. С. 59–76. DOI: doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-59-76.
Naumova E.A. Use of calcium in alloys: from modifying to alloying. *Russ. J. Non–Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 3. P. 284–298. DOI: doi.org/10.3103/S1067821218030100.
26. Шуркин П.К., Долбачев А.П., Наумова Е.А., Дорошенко В.В. Влияние железа на структуру, упрочнение и физические свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Ca. *Цвет. металлы*. 2018. No. 5. С. 69–77. DOI: 10.17580/tsm.2018.05.10.
27. Shurkin P.K., Dolbachev A.P., Naumova E.A., Doroshenko V.V. Influence of iron on structure, hardening and physical properties of Al–Zn–Mg–Ca alloys. *Tsvetnye metally*. 2018. No. 5. P. 69–77 (In Russ.).
27. Belov N. A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Eutectic alloys based on the Al–Zn–Mg–Ca system: microstructure, phase composition and hardening. *Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. Iss. 6. P. 656–666. DOI: http://doi.org/10.1080/02670836.2016.1229847.
28. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акоюн Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2016.
Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Eutectic alloys based on aluminum: new alloying systems. Moscow: Ruda i metally, 2016 (In Russ.).
29. Thermo-Calc Software TTAL5 Al-Alloys. URL: www.thermocalc.com (accessed: 17.02.2019).
30. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966.
Novikov I.I. Hot tearing tendency of non–ferrous metals and alloys. Moscow.: Nauka, 1966 (In Russ.).
31. Yijie Z., Naiheng M., Hongzhan Y., Songchun L., Hao-wei W. Effect of Fe on grain refinement of commercial purity aluminum. *Mater. Design*. 2006. Vol. 27. Iss. 9. P. 794–798. DOI: http://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.01.021.
32. Белов Н.А., Шуркин П.К. Высокопрочный литейный алюминиевый сплав с добавкой кальция. Пат. 2691476 (РФ). 2019.
Belov N.A., Shurkin P.K. High strength casting aluminum alloy with calcium. Pat. 2691476 (RF). 2019 (In Russ.).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА СПЕЧЕННЫХ МАГНИТОВ Co–25%Sm ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2020 г. И.В. Слинкин, О.А. Чикова

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

Статья поступила в редакцию 16.09.19 г., доработана 21.11.19 г., подписана в печать 26.11.19 г.

Средствами сканирующей электронной микроскопии и магнитной силовой микроскопии проведено металлографическое изучение микроструктуры поверхности спеченных редкоземельных магнитов Co–25%Sm марки KC25 после электроэрозионной обработки (ЭЭО). Химический состав исследуемых образцов, мас. %: Sm – 25, Fe – 18, Cu – 5, Zr – 3, Co – остальное. Одна из поверхностей образца была подвергнута электроэрозионной обработке различными способами при изменении таких параметров ЭЭО, как скорость обработки по прямой линии и офсет. В микроструктуре магнитов представлены 4 сосуществующие фазы: SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ и Sm_2O_3 . Размер зерна составляет 10–50 мкм. Кристаллы интерметаллического соединения $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ имеют размер 1–5 мкм, включения оксида самария Sm_2O_3 глобулярной формы были величиной 2–10 мкм. Способ ЭЭО оказал влияние на толщину и химический состав дефектного слоя. В целом химический состав при удалении от дефектного слоя в глубь образца изменяется незначительно: содержание Sm, Cu, O и Zr снижается, а Fe и Co – повышается. Размер зерна на глубине 500 мкм от дефектного слоя увеличивается на 40–50 %, а пористость, наоборот, уменьшается; размер оксидов Sm_2O_3 при этом незначительно возрастает. Исследование средствами магнитной силовой микроскопии магнитной структуры на поверхностях, перпендикулярных оси намагничивания, показало наличие сложной доменной структуры зерен в виде лабиринта с размером домена ~3÷5 мкм. Обнаружены также отдельные однодоменные зерна размером ~30÷50 мкм. Электроэрозионная обработка из-за нагрева и окисления материала способствует возникновению доменной структуры зерен в виде лабиринта вместо однодоменных зерен, а также фазовому переходу $\text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, что вызывает уменьшение коэрцитивной силы.

Ключевые слова: редкоземельные магниты, электроэрозионная обработка, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, магнитная структура, магнитная силовая микроскопия.

Слинкин И.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов, Институт новых материалов и технологий УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: i.v.slinkin@urfu.ru.

Чикова О.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики, Институт фундаментального образования УрФУ. E-mail: chik63@mail.ru; O.A.Chikova@urfu.ru.

Для цитирования: Слинкин И.В., Чикова О.А. Магнитная структура спеченных магнитов Co–25%Sm после электроэрозионной обработки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 59–67.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-59-67.

Slinkin I.V., Chikova O.A.

Magnetic structure of Co–25%Sm sintered magnets after electrical discharge machining

Scanning electron microscopy and magnetic force microscopy were used to conduct the metallographic study of the surface microstructure of KS25 grade Co–25%Sm sintered rare-earth magnets after Electrical Discharge Machining (EDM). The chemical composition of the studied samples: Sm – 25 wt.%; Fe – 18 wt.%; Cu – 5 wt.%; Zr – 3 wt.%; Co – the rest. One of the sample surfaces was subjected to EDM in various ways with changes in such EDM parameters as the straight-line processing speed and offset. The microstructure of magnets contains four coexisting phases: SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ and Sm_2O_3 . The grain size is 10–50 μm . Crystals of the $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ intermetallic compound are 1–5 μm in size, and globular inclusions of Sm_2O_3 samarium oxide are 2–10 μm . EDM affected the thickness and chemical composition of the defective layer. In general, the chemical composition varies slightly in the direction from the defective layer inward the sample: the content of Sm, Cu, O, and Zr decreases; the content of Fe and Co increases. At a distance of 500 μm from the defective layer inwards the sample, the grain size increases by 40–50 %, while the porosity decreases. At the same time, the size of Sm_2O_3 oxides slightly increases. The study of the magnetic structure on surfaces perpendicular to the axis of magnetization by means of magnetic force microscopy revealed the presence of a complex domain structure of grains in the form of a labyrinth with a domain size of ~3÷5 μm . Separate single-domain grains ~30÷50 μm in size were also found. Due to the material heating and oxidation, EDM promotes the domain structure

of grains appearing in the form of a labyrinth instead of single-domain grains, and the $\text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ phase transition, which causes a decrease in coercive force.

Keywords: rare earth magnets, Electrical Discharge Machining, microstructure, scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, magnetic structure, magnetic force microscopy.

Slinkin I.V. — postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals, Institute of new materials and technologies, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: i.v.slinkin@urfu.ru.

Chikova O.A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof. of the Department of physics, Institute of fundamental education, UrFU. E-mail: chik63@mail.ru; O.A.Chikova@urfu.ru.

Citation: Slinkin I.V., Chikova O.A. Magnetic structure of Co—25%Sm sintered magnets after electrical discharge machining. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 59–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-59-67.

Введение

Спеченные магниты Co—25%Sm, имеющие высокие коэрцитивную силу (H_{ci}) и магнитную энергию $(BH)_{\max}$, широко используются в промышленности [1–4]. Развитие технологии данных магнитов требует изучения вопросов, связанных с механической обработкой, а также исследования связи между механическими свойствами, микроструктурой и магнитными характеристиками этих материалов. Формирование высококоэрцитивного состояния магнитов Co—25%Sm обусловлено обратимыми фазовыми превращениями при термообработке, вызывающими изменение поверхности зерен основной фазы SmCo_5 , где образуются дисперсные выделения фаз Sm_2Co_7 или $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, что приводит к сглаживанию поверхности зерен, уменьшению количества дефектов, служащих центрами зарождения доменов обратной намагниченности, и повышению H_{ci} [5–7]. Спеченные постоянные магниты SmCo_5 содержат в своем составе значительные количества самария, имеющего высокое сродство к кислороду и водороду, что приводит к образованию оксидов и гидридов. В микроструктуре спеченных магнитов Co—25%Sm всегда представлены три сосуществующие фазы: SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и Sm_2O_3 . Спеченные магниты Co—25%Sm имеют мелкое (около 8 мкм) зерно, что обеспечивает высокую коэрцитивность. Они также обладают хорошо выровненной (001) ориентационной текстурой [8]. Интерметаллические соединения SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ хрупкие и могут разрушаться при механической обработке даже с помощью электроэрозионного инструмента [9]. Локальный нагрев и воздействие электромагнитного поля на поверхность магнитов при электроэрозионной обработке (ЭЭО) могут приводить к изменению микроструктуры и магнитной структуры магнитов.

Электроэрозионная обработка заключается в изменении формы, размеров, шероховатости и свойств поверхности заготовки под воздействием электрических разрядов в результате электрической эрозии (ГОСТ 25331-82) [10]. При ЭЭО заготовка часто деформируется от термического воздействия и разрушения целостности микроструктуры [11]. Согласно [12], поверхностный слой после ЭЭО можно разделить на следующие зоны: зона насыщения элементами рабочей жидкости; зона отложения материала электрода-инструмента; белый слой, образованный из расплавленного металла заготовки; зона термического влияния; зона пластической деформации. Между зонами, как правило, нет четкой разницы, они часто перекрывают друг друга. В белом слое наблюдаются поры, различные неметаллические включения.

Исследованием [13] подтверждена критичность условий ЭЭО (коэффициента заполнения, входной энергии одного импульса, формы обрабатываемой поверхности) для сохранения магнитных свойств материала. Температурно-механические нагрузки при ЭЭО оказывают негативное влияние на высококоэрцитивное состояние материала. Обнаружено, что электроэрозионная обработка спеченных редкоземельных магнитов NdFeB, которые были намагничены перед механической обработкой, привела к потере постоянного намагничивания на поверхности из-за нагревания: внешний слой глубиной приблизительно 35 мкм размагничивается [14]. Влияние ЭЭО на микроструктуру, фазовый состав и магнитную структуру спеченных постоянных магнитов изучалось для магнитов NdFeB [15–17], аналогичные исследования для магнитов SmCo авторам не известны. Спеченные постоянные магниты SmCo, тем не менее, имеют преимущества при высоких температурах перед магнита-

ми NdFeB. Однако механические характеристики магнитов SmCo по сравнению с их магнитными свойствами не являются удовлетворительными — хрупкость в производстве приводит к потере 20—30 % сырья [18]. Известна корреляция между механической анизотропией и магнитными свойствами магнитов SmCo при повышенных (до 450 °С) температурах [19—21]. Разница в коэффициентах теплового расширения достигает максимального значения при $t = 830\div 860$ °С, что приводит к растрескиванию SmCo-магнитов при закалке [21].

Изучение закономерностей изменения микроструктуры и магнитной структуры магнитов вследствие механической ЭЭО представляет непосредственный теоретический и практический интерес. Данная работа посвящена исследованию влияния способа электроэрозионной обработки на зеренную и магнитную структуры спеченных постоянных магнитов Co—25%Sm марки KC25. Микроструктуру указанных магнитов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, магнитную структуру — средствами магнитной силовой микроскопии.

Методика и материалы

Образцы для исследования были отобраны от готовых спеченных магнитов Co—25%Sm марки KC25 (ГОСТ 21559-76). Химический состав изучаемых образцов, мас. %: Sm — 25, Fe — 18, Cu — 5, Zr — 3, Co — ост. Одна из поверхностей образца была подвергнута электроэрозионной обработке, схема и параметры которой (скорость обработки по прямой линии, смещение) приведены на рис. 1 и в табл. 1. При ЭЭО использована латунная проволока $\varnothing 0,25$ мм. Партиям образцов были присвоены условные номера: 1 — ЭЭО в один проход; 2 — ЭЭО в два прохода; 3 — ЭЭО в три прохода. Перед металлографическим исследованием поперечную поверхность образцов шлифовали и полировали на конечной стадии алмазной пастой с размером

Таблица 1

Параметры электроэрозионной обработки

Проход	Офсет, мм	Скорость обработки, мм/мин
1	0,249	3,300
2	0,149	1,370
3	0,134	1,545

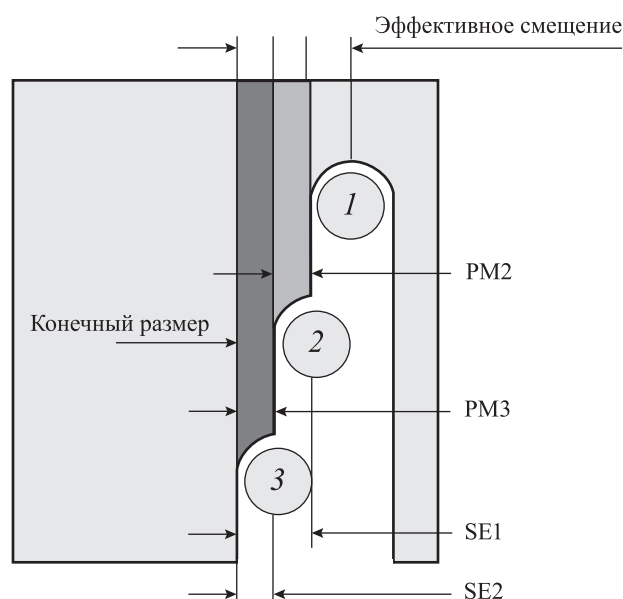


Рис. 1. Схема электроэрозионной обработки поверхности спеченных магнитов, включающей проходы 1, 2 и 3

PM (съем материала) — это толщина материала, снимаемая радиально путем чистовой обработки или за отделочный период; SE (припуск) — соответствует толщине, оставляемой в резерве для последующих проходов, и равен суммарному съему материала за оставшиеся проходы, подлежащие выполнению после текущего прохода

зерна алмаза 1/0,5 мкм и коллоидной суспензией Al_2O_3 в течение 20 мин.

Исследование микроструктуры поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Tescan Vega 3 LM» (Tescan, Чехия), снабженного системой энергодисперсионного микроанализа «EasyEDX», и сканирующего электронного микроскопа «Merlin» (Carl Zeiss, Германия), оснащенного рентгеновским спектрометром «X-MaxNX» (Oxford Instruments, Великобритания). В опытах с микроскопом «Merlin» визуализация морфологии поверхности выполнялась с использованием детектора вторичных электронов Эвернхарта—Торнли, а получение, обработка и анализ полученных данных — с помощью программного средства «SmartSEM».

Изучение магнитной структуры поверхности осуществляли на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Asylum MFP 3D SA» (Asylum Research, США). Получаемые изображения являются пространственным распределением Z-составляющей магнитного поля по поверхности образца. Магнитные измерения проводили с использованием двухпроходной методики, в ходе которой,

прежде всего, необходимо отделить «магнитные» изображения от изображений рельефа, т.е. минимизировать влияние рельефа на изображение распределения магнитных сил. На первом проходе определялся рельеф поверхности по прерывисто-контактному методу. На втором проходе на каждой линии сканирования кантилевер приподнимался над поверхностью на заданное расстояние dZ , и сканирование осуществлялось в соответствии с полученным ранее рельефом. Таким образом, на втором проходе расстояние между сканируемой поверхностью и закрепленным концом кантилевера поддерживалось постоянным. В результате изображение рельефа и магнитное изображение получаются одновременно. Для наблюдения пространственной периодической доменной структуры в данном случае достаточно знания производной силы магнитного взаимодействия:

$$\vec{F} = \mu_0 \int \nabla \left(\vec{M}_k \vec{H}_{\text{обр}} \right) dV_k, \quad (1)$$

где $\vec{M}_k$ — намагниченность зонда, $\vec{H}_{\text{обр}}$ — напряженность магнитного поля поверхности образца. Регистрируемая сила магнитного взаимодействия и поле при движении зонда над доменом при этом будут практически постоянны. В процессе прохождения кантилевера над доменной стенкой наблюдаются несколько сглаженный скачок фазы и амплитуды резонансных колебаний, что соответствует изменению силы [22–25].

Результаты исследования и их анализ

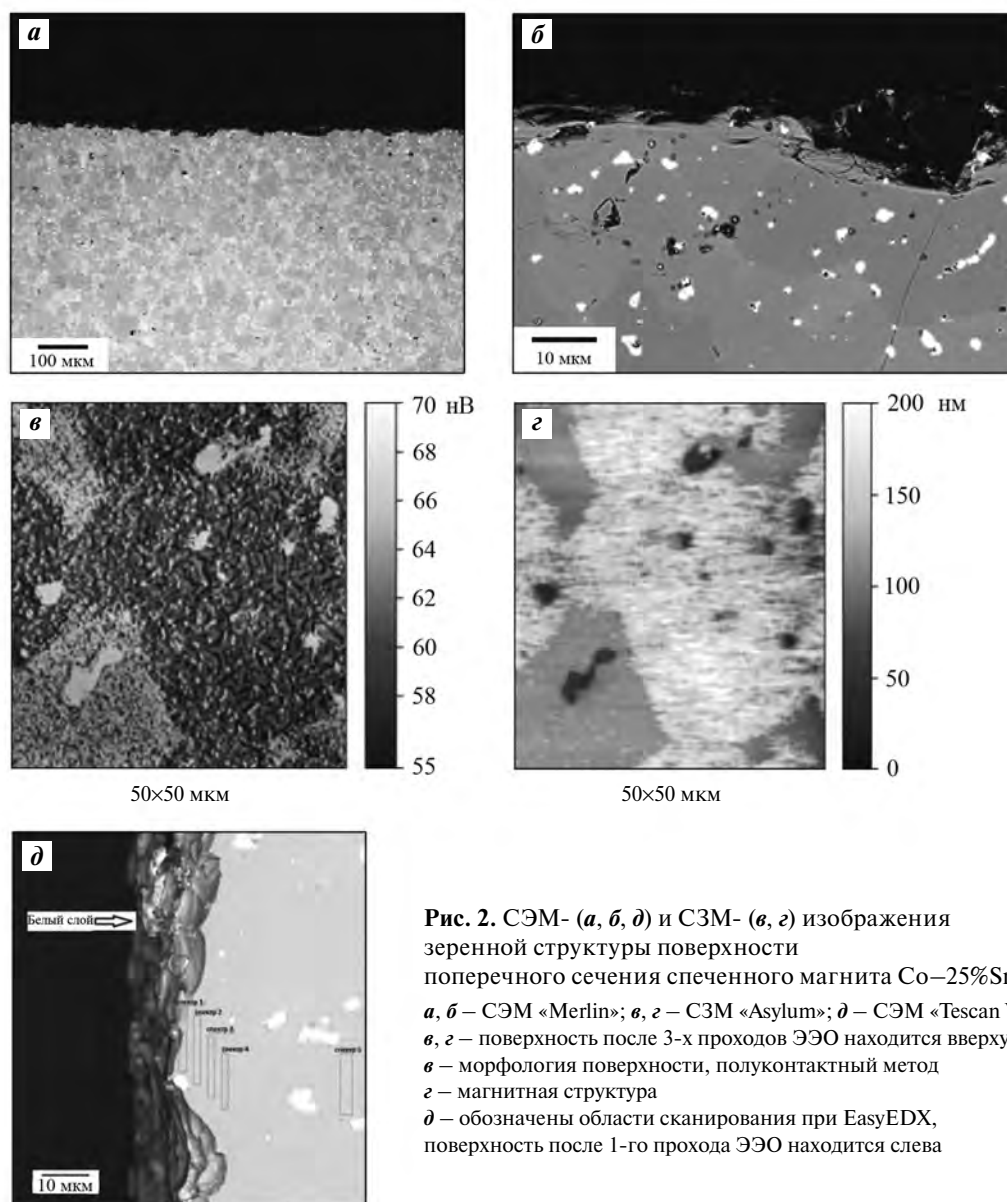
Результаты металлографического исследования зеренной и магнитной структур спеченного магнита Co—25мас.%Sm марки KC25 средствами сканирующей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии представлены на рис. 2. Сравнивая изображения зеренной и магнитной структур, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа «Asylum MFP 3D SA» (рис. 2, в и г), и изображения зеренной структуры в обратно рассеянных электронах, полученные с помощью микроскопа «Merlin» (рис. 2, а и б), можно заключить о наличии однодоменных зерен и зерен со сложной доменной структурой. Обращает внимание наличие пор и включений оксида самария Sm_2O_3 (глобули белого цвета), локализованных по границам зерен (рис. 2, б). Поверхность образца, подвергнутая электроэрозионной обработке, —

неровная, с многочисленными сколами, не связанными с границами зерен (рис. 2, а и б).

Согласно результатам [26], микроструктура спеченного магнита марки KC25 представлена тремя составляющими: фаза SmCo_5 (содержание самария — 18 ат.%), фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (11 ат.% Sm), кристаллы размером $\sim 1\div 5$ мкм соединения $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$ (47–52 ат.% Zr; 25–28 ат.% Co; 11–13 ат.% Fe). Обнаружены также крупные включения (2–5 мкм) оксида самария Sm_2O_3 (58–57 ат.% O; 38 ат.% Sm) — глобули белого цвета на рис. 2. Известно, что соединение $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ имеет меньшую микротвердость, чем основная фаза SmCo_5 (для $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $HV = 600$ МПа, для SmCo_5 $HV = 840$ МПа) [27]. Включения Sm_2O_3 являются дефектами металлургического происхождения. Неметаллические включения Sm_2O_3 резко ухудшают механические свойства магнитов, снижают прочность и пластичность, в местах их локализации возникают очаги коррозии.

В работе [28] при изучении микроструктуры и фазового состава спеченного магнита $\text{Sm}(\text{Co}_{0,72}\text{Fe}_{0,20}\text{Cu}_{0,055}\text{Zr}_{0,025})_{7,5}$ обнаружено наличие Z-фазы $\text{Zr}(\text{Co}, \text{Fe})_3$. Авторы работы [29] указывают, что кроме оксида самария Sm_2O_3 в микроструктуре спеченных магнитов Co—25%Sm присутствует также карбидная фаза SmCoC_2 . Фазовая структура магнитов имеет определяющее значение для получения большой коэрцитивной силы. В работе [22] установлено, что для магнитов Co—25%Sm при спекании частиц при температуре 600–650 °C наблюдается переход от фазы SmCo_5 к фазе $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, и это приводит к уменьшению коэрцитивной силы: фаза SmCo_5 термодинамически и кинетически более стабильна; фазовое превращение происходит из-за окисления частиц во время спекания. Исследования [23] показали, что ключевыми факторами, влияющими на коэрцитивность, являются размер и форма зерен: магниты Co—25%Sm имеют меньшую коэрцитивную силу из-за более крупных и неоднородных зерен.

Авторы [24] изучали внутреннее окисление в магнитах Co—25%Sm, так как оно косвенным образом влияет на их магнитные свойства. Внутренние оксиды различаются по составу и размеру в зависимости от глубины: от мелких включений FeSmO_3 вблизи поверхности образца до более крупных включений Sm_2O_3 в глубине материала. Размер оксидов слегка возрастает с увеличением глубины, при этом меняется механизм внутреннего окисления: процесс, в котором доминирует зародышеобразование, переходит в процесс,



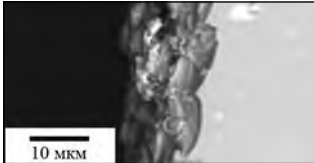
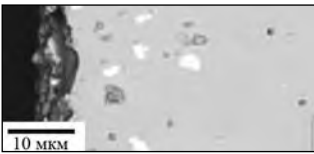
в котором превалирует рост оксида. Внутреннее окисление дестабилизирует фазы магнитной матрицы SmCo_5 : неоокисленная часть разлагается на ГЦК-фазу на основе Co (на небольшой глубине) и ОЦК-фазу на основе Fe (в более глубокой зоне) с выделением частиц Cu и Zr. Глубже зоны внутреннего окисления вследствие диффузии возникает тонкий слой с превращением фазы $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ в обогащенную медью фазу $\text{Sm}(\text{Cu}, \text{Co})_7$. Таким образом, согласно проанализированным литературным источникам, в спеченных магнитах Co—25%Sm микроструктурными составляющими являются: матричная фаза SmCo_5 , другая ферромагнитная фаза $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, соединение $\text{Zr}_5\text{Co}_3\text{FeSm}$, оксид Sm_2O_3 , карбид SmCoC_2 и поры.

В данной работе исследованы толщина дефектного слоя после электроэрозионной обработки и его элементный состав для трех партий образцов: 1 — ЭЭО в один проход; 2 — в два прохода (1 и 2); 3 — в три прохода (1, 2 и 3) (см. рис. 1 и табл. 1). Химический состав определялся путем сканирования области 10×2 мкм с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega 3 LM», снабженного системой энергодисперсионного микроанализа «EasyEDX» (рис. 2, д).

Химический состав при удалении от дефектного слоя в глубь образца на 30 мкм изменяется незначительно: уменьшается содержание Sm — от 25,00 до 24,14 мас.%, Cu — от 6,44 до 5,23 мас.%, O — от 1,45 до 0,78 мас.%, Zr — от 3,92 до 2,44 мас.%;

Таблица 2

СЭМ-изображение поверхности поперечного сечения, толщина шероховатого слоя (d) и элементный состав поверхностного слоя спеченных магнитов Co—25%Sm (поверхность образца, подвергнутая ЭЭО, находится слева)

Партия	СЭМ-изображение	d , мкм	Состав, мас.%							
			Sm	Fe	C	Cu	O	Zn	Zr	Co
1		16,89	19,6	13,6	12,6	11,1	5,5	3,1	1,9	Ост.
2		20,53	20,1	9,3	16,7	17,3	10,5	5,3	1,8	Ост.
3		10,83	27,6	13,5	10,5	5,3	7,3	0,9	2,8	Ост.

при этом увеличивается содержание Fe — от 17,67 до 19,56 мас.% и Co — от 45,52 до 47,85 мас.% (на примере образца из партии 1, рис. 2, d).

Размер зерна при удалении от дефектного слоя в глубь образца на 500 мкм увеличивается на 40—50 %, а пористость, наоборот, уменьшается (рис. 2, a). Размер оксидов Sm_2O_3 при таком удалении незначительно возрастает (рис. 2, d и b). На некоторых СЭМ-изображениях (см. рис. 2, d и табл. 2) отчетливо виден белый слой, образованный из расплавленного металла заготовки [11]. Способ ЭЭО оказал влияние на толщину и химический состав дефектного слоя. Оптимальным следует признать режим обработки в три прохода — обеспечиваются минимальная толщина дефектного слоя, наименьшее содержание в поверхностном слое углерода, меди, цинка, кислорода при максимальном содержании самария и циркония.

Результаты исследования магнитной структуры спеченных постоянных магнитов Co—25%Sm марки KC25 на поверхностях, перпендикулярных оси намагничивания, средствами магнитно-силовой микроскопии (МСМ) представлены на рис. 3. Наблюдение распределения намагниченности у поверхности образца методом МСМ дает представление о размерах доменов, типе и свойствах

доменных стенок, намагниченности зерен и ориентации главных осей их намагниченности. Метод МСМ в режиме сканирования позволяет получить поле распределения величины второй производной вертикальной компоненты магнитного поля образца (dH_z^2/dz^2) вблизи поверхности образца. Оттенками серого цвета передается величина амплитуды осцилляций магнитного кантилевера. На рис. 3 видны границы равноосных зерен и лабиринтная доменная структура со средним линейным размером домена около 3—5 мкм. Домены расположены внутри зерен, которые отчетливо различимы в виде областей со средним диаметром ~30÷50 мкм. Практически все зерна обладают внутренней доменной структурой в виде лабиринта; только в образцах из партии 1 встречаются однодоменные зерна (см. рис. 3). Наблюдаемые доменные структуры отдельных зерен отличаются долей доменов с обратной намагниченностью (темно-серые области), что обусловлено ориентационной неоднородностью отдельных зерен [28]. Внутренняя доменная структура зерен в виде лабиринта (поперечный размер 3—5 мкм) объясняется уменьшением магнитостатической энергии за счет большей энергии доменной стенки. Известна связь между шириной домена и внутренней коэрцитивностью: если ширина домена уменьшается, энергия домен-

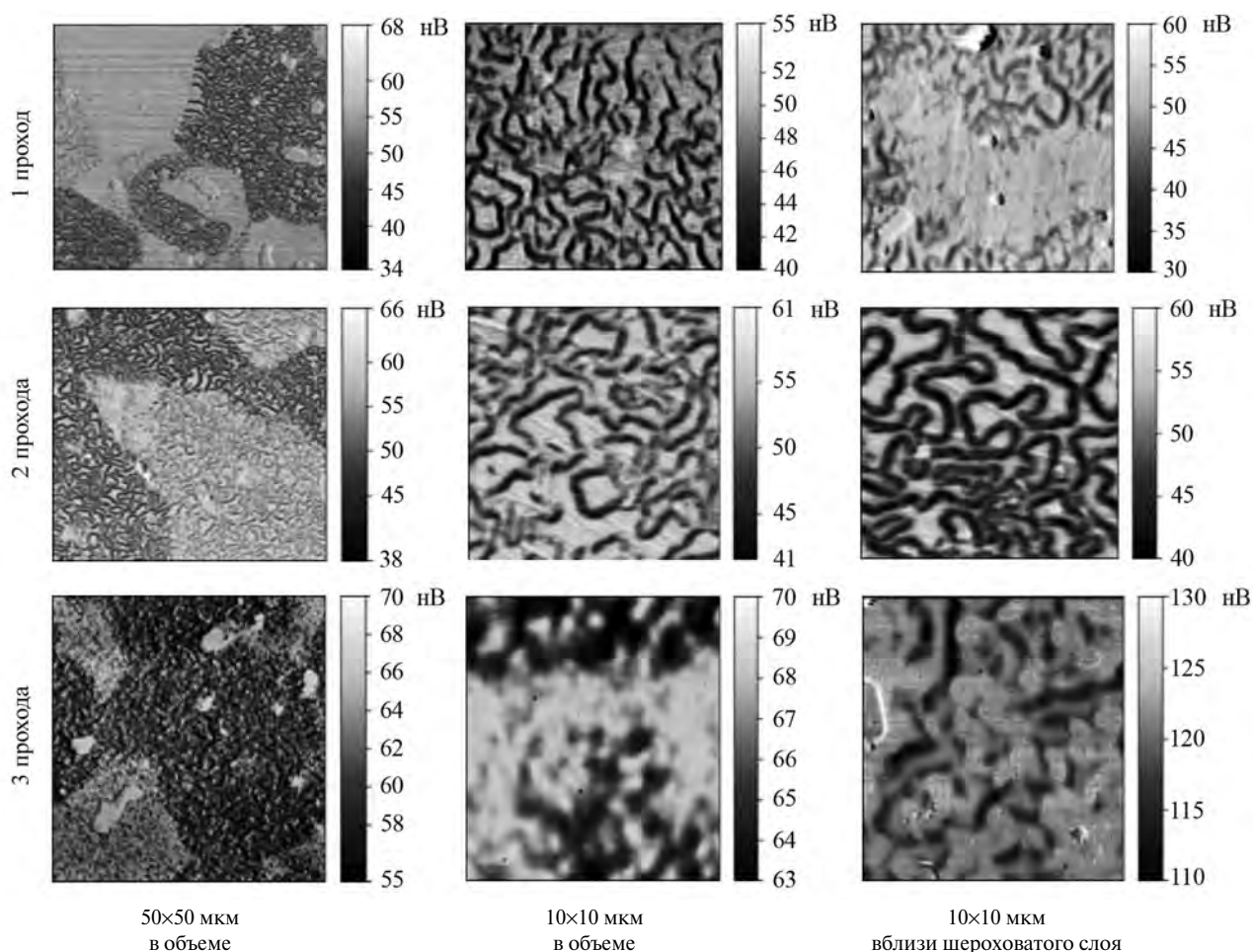


Рис. 3. МСМ-изображение поверхности спеченных редкоземельных магнитов Co–25%Sm марки KC25 (амплитуда резонансных колебаний)

ной стенки также уменьшается, а внутренняя коэрцитивность увеличивается [15]. Сопоставление изображений магнитной структуры вблизи дефектного слоя и в объеме образца позволяет сделать вывод о том, что вследствие ЭЭО возникает доменная структура зерен в виде лабиринта вместо однодоменных зерен, происходит фазовый переход $\text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, что вызывает снижение коэрцитивной силы. Образование доменной структуры зерен в виде лабиринта и фазовое превращение являются следствием нагрева и окисления материала во время электроэрозионной обработки [22].

Характеристики магнитной структуры определяют магнитную энергию $(BH)_{\max} = \frac{1}{4}\mu_0 M_s^2$ и коэрцитивную силу $H_c = 2K_1/(\mu_0 M_s)$, где K_1 — постоянная одноосной анизотропии, M_s — намагниченность. Соединение SmCo_5 является интерметаллидом с гексагональной структурой CaCu_5 , которая демонстрирует высокую одноосную анизотропию: $K_1 = 17,2$ МДж/м³, $M_s = 860$ кА/м, что

намного больше, чем у феррита [4]. Коэрцитивная сила H_c связана со средним размером доменов D и энергией доменной стенки γ [30]:

$$H_c = \frac{\gamma}{D(4\pi\mu_0)^2 M_s}, \quad \gamma = 32K_1 D \mu_0 \pi^2. \quad (2)$$

В исследованных образцах средний поперечный размер домена лабиринтной структуры составляет ~5 мкм (см. рис. 2, 3), откуда значение энергии доменной стенки исследуемого магнита ~34 мДж/м². Энергию доменной стенки γ также можно определить по формуле, предложенной в работе [31]:

$$\gamma = \frac{D\mu_0 M_s^2}{16\pi^3\beta}, \quad (3)$$

где β — коэффициент, зависящий от микроструктуры магнита. Для магнитов SmCo с высокой магнитокристаллической анизотропией $\beta = 0,31$ [30–32]. При расчете по формуле (3) величина энергии

доменной стенки исследуемого магнита составляет ~ 29 мДж/м².

Доменами являются объемы материала, в которых магнитные моменты атомов ориентированы в одном направлении. Домены разделены доменными стенками. Формирование различных типов доменной структуры зависит от 4-х факторов: обменное взаимодействие соседних атомов, магнито-кристаллическая анизотропия, поля рассеяния и внешнее магнитное поле [33]. Любая система стремится достичь минимального уровня энергии, этим обусловлено формирование доменной структуры. Кристаллографическая анизотропия способствует уменьшению ширины доменных стенок. Ширина доменной стенки (δ) зависит от энергий обменного взаимодействия и магнитной анизотропии:

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1}, \quad (4)$$

$$\delta = \pi\gamma/(4K_1), \quad (5)$$

где A — константа обменного взаимодействия. Если за расчетное значение энергии доменной стенки исследуемого магнита принять величину 30 мДж/м², то ширина доменной стенки $\delta = 1,4 \cdot 10^{-9}$ м, константа обменного взаимодействия $A = 2 \cdot 10^{-5}$ м².

Заключение

Микроструктура спеченного магнита Co—25%Sm марки KC25 включает следующие фазовые составляющие: матричная фаза SmCo₅, вторая ферромагнитная фаза Sm₂Co₁₇, соединение Zr₅Co₃FeSm, оксид Sm₂O₃, карбид SmCoC₂. Магнитная структура данных магнитов на поверхностях, перпендикулярных оси намагничивания, представлена крупными доменами SmCo₅ с характерным размером 30—50 мкм и доменной структурой в виде лабиринта из мелкомасштабных доменов размером 3—5 мкм. Сопоставление МСМ-изображений с СЭМ-изображениями поверхности магнита Co—25%Sm привело к заключению о соответствии доменов дендритам SmCo₅, доменной структуры в виде лабиринта — междендритному пространству из смеси двух фаз: SmCo₅ и Sm₂Co₁₇. Сравнение изображений магнитной структуры вблизи дефектного слоя и в объеме образца позволило сделать вывод о возникновении доменной структуры зерен в виде лабиринта вместо однодоменных зерен — косвенном свидетельстве перехода SmCo₅ → Sm₂Co₁₇, что может вызвать уменьшение коэрцитивной силы. Образование

доменной структуры зерен в виде лабиринта и фазовое превращение происходят из-за нагрева и окисления материала во время электроэрозионной обработки.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.

Литература/References

1. Aich S., Satapathy D.K., Shield J.E. Rapidly solidified rare-earth permanent magnets: Processing, properties, and applications. In: *Advances in magnetic materials: Processing, properties, and performance*. 1-st ed. Eds. Sam Zhang, Dongliang Zhao. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017. P. 453—508.
2. Jiang C.-B., An S.-Z. Recent progress in high temperature permanent magnetic materials. *Rare Met.* 2013. Vol. 32. No. 5. P. 431—440.
3. Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Liu J.P. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. No. 7. P. 821—842.
4. Coey J.M.D. Hard magnetic materials: A perspective. *IEEE Trans. Magn.* 2011. Vol. 47. No. 12. P. 4671—4681.
5. Lileev A.S., Menushenkov V.P. The crystal structure and coercive force of SmCo₅ sintered permanent magnets. *Phys. Stat. Sol.* 1983. No. 5. P. 341—346.
6. Tarasov V.P., Ignatov A.S. Study of homogenization effect on the phase composition of Sm₂(Fe, Co)₁₇ alloys. *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 2. P. 44—46.
7. Menushenkov A.P., Menushenkov V.P., Chernikov R.V., Sviridova T.A., Grishina O.G., Sidorov V.V., Klementiev K.V. Local crystalline structure of Sm—Co alloys: results of XAFS-analysis. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. Vol. 190. Art. 012091.
8. Xu C., Wang H., Zhang T.-L., Popov A., Gopalan R., Jiang C.-B. Correlation of microstructure and magnetic properties in Sm(Co_{0.9}Fe_{0.1}Cu_{0.1}Zr_{0.033})_{6.93} magnets solution-treated at different temperatures. *Rare Met.* 2019. Vol. 38. No. 1. P. 20—28.
9. Menushenkov V.P., Menushenkov A.P., Chernikov R.V., Sidorov V.V., Sviridova T.A. Crystalline and local structure of SmCo₅ based alloys. In: *Proc. IEEE Int. Magnetism Conf.* (Madrid, Spain, 3—5 May 2008). P. 239.
10. Левинсон Е.М., Лев В.С. Справочное пособие по электроэрозионной технологии. Электроэрозионная обработка металлов. Л.: Лениздат, 1972.
Levinson E.M., Lev V.S. Reference manual on electrical technology. Electroerosive treatment of metals. Leningrad: Lenizdat, 1972 (In Russ.).

11. *Немилов Е.Ф.* Справочник по электроэрозионной обработке материалов. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989.
Nemilov E.F. Handbook for electrical erosion processing of materials. Leningrad: Mashinostroenie. Leningr. otdnie, 1989 (In Russ.).
12. *Фотеев Н.К.* Технология электроэрозионной обработки. М.: Машиностроение, 1980.
Foteev N.K. Electro-erosion processing technology. Moscow: Mashinostroenie, 1980 (In Russ.).
13. *Takezawa H., Yokote N., Mohri N.* Influence of external magnetic field on permanent magnet by EDM. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 87. No. 1-4. P. 25—30.
14. *Liu J.F., Guo Y.B., Butler T.M., Weaver M.L.* Crystallography, compositions, and properties of white layer by wire electrical discharge machining of nitinol shape memory alloy. *Mater. Design.* 2016. Vol. 109. P. 1—9.
15. *Greer J., Petruska A.J., Mahoney A.W., Nambi M., Bamberg E., Abbott J.J.* Experimental investigation of wire electrical discharge machining of NdFeB permanent magnets with an RC-type machine. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 1392—1401.
16. *Li L., Wei X.T., Li Z.Y., Cheng X.* Corrosion resistance analysis of sintered NdFeB magnets using ultrasonic-aided EDM method. *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24. No. 1. P. 536—542.
17. *Li L., Cheng X., Sima Z., Niu Z.* Machinability of NdFeB magnet via wire and sinking EDM methods. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2015. Vol. 22. No. 4. P. 407—413.
18. *Xue Z., Liu Z., Liu L., Li M., He S., Lee D., Guo Y., Yan A.* Anisotropy of mechanical properties of Sm-Co permanent magnets doped with dysprosium. *IEEE Int. Magn. Conf. (INTERMAG 2015)*. Beijing, China, 2015. Art. 71565192015.
19. *Li W., Li A.H., Wang H.J., Pan W., Chang H.W.* Study on strengthening and toughening of sintered rare-earth permanent magnets. *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. No. 7. Art. 07A703.
20. *Ren L., Hadjipanayis G.C., Parvizi-Majidi A.* Fracture toughness and flexural strength of Sm(Co,Fe,Cu,Zr)₇₋₈ magnetic alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 257. No. 1. P. 58—68.
21. *Tian J., Pan D., Zhou H., Yin F., Tao S., Zhang S., Qu X.* Radial cracks and fracture mechanism of radially oriented ring 2:17 type SmCo magnets. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 476. No. 1-2. P. 98—101.
22. *Xia Ailin, Guo Zhaohui, Li Wei, Han Baoshan.* Magnetic Microstructures of 2 : 17 type Sm (Co, Fe, Cu, Zr)_z magnets detected by magnetic force microscopy. *J. Rare Ear.* 2006. Vol. 24. P. 214—217.
23. *Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A.* Frontiers of magnetic force microscopy. *J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 125. No. 6. Art. 060901.
24. *Neu V., Vock S., Sturm T., Schultz L.* Epitaxial hard magnetic SmCo₅ MFM tips — A new approach to advanced magnetic force microscopy imaging. *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 16881—16886.
25. *Porthun S., Abelman L., Lodder C.* Magnetic force microscopy of thin film media for high density magnetic recording. *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. Vol. 182. No. 1-2. P. 238—273.
26. *Чикова О.А., Слинкин И.В., Выхин В.В.* Структура и механические свойства в субмикроробъемах спеченных постоянных магнитов Co—Sm марки KC25. *Металлы.* 2020. No. 2. С. 74—79.
Chikova O.A., Slinkin I.V., Vyukhin V.V. Structure and mechanical properties in submicrovolumes of sintered permanent magnets Co—Sm of grade KS25. *Metally.* 2020. No. 2. P. 74—79 (In Russ.).
27. *Станолевич Г.П., Федосеев Н.В., Тимаков С.А., Борисов С.Л.* Устойчивость редкоземельных металлов к ударной нагрузке. *Вопр. электромеханики.* 2014. Т. 139. С. 35—43.
Stanolevich G.P., Fedoseev N.V., Timakov S.A., Borisov S.L. Resistance of rare-earth metals to shock loads. *Voprosy elektromekhaniki.* 2014. Vol. 139. P. 35—43 (In Russ.).
28. *Xiong X.Y., Ohkubo T., Koyama T., Ohashi K., Tawara Y., Hono K.* The microstructure of sintered Sm(Co_{0.72}Fe_{0.20}Cu_{0.055}Zr_{0.025})_{7.5} permanent magnet studied by atom probe. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. No. 3. P. 737—748.
29. *De Campos M.F., Landgraf F.J.G., Saito N.H., Romero S.A., Neiva A.C., Missell F.P., de Moraes E., Gama S., Obruche-va E.V., Jalnin B.V.* Chemical composition and coercivity of SmCo₅ magnets. *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84. No. 1. P. 368—373.
30. *Kucheryaev V.V., Valeev R.A., Korolev D.V., Piskorskiy V.P., Koplak O.V., Morgunov R.B.* Analysis of distribution of the surface magnetic-field gradient in (PrDy)(FeCo)B rare-earth magnets. *J. Surf. Investig.* 2018. Vol. 12. No. 5. P. 939—943.
31. *De Campos M.F.* Effect of grain size on the coercivity of sintered NdFeB magnets. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 660—661. P. 284—289.
32. *Collocott S.J., Dunlop J.B.* The fluctuation field and anomalous magnetic viscosity in commercial NdFeB alloys, AlNiCo and the bulk amorphous ferromagnets Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. No. 16. P. 2089—2093.
33. *Szmaja W.* Investigations of the domain structure of anisotropic sintered Nd—Fe—B-based permanent magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 301. P. 546—561.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Д16 И В95 С КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКОЙ ПЕРЕЖОГА РАЗНЫХ СТАДИЙ РАЗВИТИЯ

© 2020 г. Р.А. Воробьев, С.А. Сорокина, В.В. Евстифеева

ЦНИИ «Буревестник», г. Н. Новгород

Нижегородский государственный технический университет (НГТУ) им. Р.Е. Алексеева, г. Н. Новгород

Статья поступила в редакцию 20.12.18 г., доработана 23.04.19 г., подписана в печать 29.04.19 г.

Показаны новые способы контроля пережога в алюминиевых сплавах Д16 и В95, основанные на использовании метода энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDS-анализа). Известно, что пониженные свойства материалов на алюминиевой основе часто связаны с наличием пережога в структуре. Структурные изменения, вызываемые пережогом (оплавление эвтектик и избыточных легкоплавких фаз и последующая кристаллизация оплавленных микрообъемов), сопровождаются развитием пористости, оказывают негативное влияние на физико-химические, механические и технологические свойства. Умение выявлять пережог на ранних стадиях позволяет отбраковывать дефектный металл. На основе EDS-анализа предложены характеристики, чувствительные к ранней стадии пережога. Выполнена идентификация степени наведенного пережога в листе из сплава Д16. В сплаве В95 установлены структурные составляющие, определяющие склонность сплава к пережогу. Показано, что EDS-анализ позволяет выявить изменения химического состава элементов структуры алюминиевых сплавов Д16 и В95 и по содержанию кислорода количественно идентифицировать стадию пережога. Развитие пережога ведет не только к увеличению содержания кислорода в химическом составе алюминиевых сплавов, но и к снижению электропроводности материала. Рассмотрена корреляционная связь между электропроводностью сплава Д16 с наведенным в нем пережогом и содержанием кислорода. Применимость EDS-анализа обусловлена простотой методики и возможностью проводить количественную оценку развития дефекта в термоупрочняемых деформируемых алюминиевых сплавах после технологических нагревов. Его можно использовать как дополнительный метод исследования в случае, когда металлографический анализ не дает однозначного ответа при выявлении ранних стадий пережога.

Ключевые слова: дефекты микроструктуры, пережог, деформируемые алюминиевые сплавы, термическая обработка, микроструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ.

Воробьев Р.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, новых материалов и термической обработки металлов НГТУ им. Р.Е. Алексеева (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24), вед. науч. сотр. ЦНИИ «Буревестник» (603950, г. Нижний Новгород, Сормовское ш., 1а). E-mail: Linuxjuicy@gmail.com.

Сорокина С.А. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: Rihhi@yandex.ru.

Евстифеева В.В. — аспирант ЦНИИ «Буревестник». E-mail: ev_vv@bk.ru.

Для цитирования: Воробьев Р.А., Сорокина С.А., Евстифеева В.В. Фазовый состав деформируемых алюминиевых сплавов Д16 и В95 с количественной оценкой пережога разных стадий развития. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 1. С. 68–78. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-68-78.

Vorob'ev R.A., Sorokina S.A., Evstifeeva V.V.

Phase composition of deformable D16 and B95 aluminium alloys with the quantitative assessment of overburning of different stages of development

This paper covers new overburning monitoring methods for D16 and V95 aluminum alloys based on use of a method of an energy-dispersive X-ray spectral analysis (EDS analysis). It is known that lowered performance of aluminum-based materials is often connected with overburning in their structure. Because the structural changes caused by overburning (flash-off of eutectics and excess low-melting phases and the subsequent crystallization of melted-off microvolumes) are followed by developing porosity, have negative impact on physical and chemical, mechanical and processing properties. The ability to reveal overburning at early stages allows to reject the defective metal. Characteristics sensitive to an early overburning stage are offered based on EDS analysis. A degree of the induced overburning in a D16 sheet is identified. B95 alloy structural components determining the alloy tendency to overburning are revealed. It is found that the EDS analysis makes it possible to reveal changes in the chemical composition of the structural elements of D16 and V95

aluminum alloys and identify an overburning stage quantitatively based on oxygen content. Overburning development leads not only to the higher content of oxygen in the chemical composition of aluminum alloys, but also lowers the electrical conductivity of the material. The paper considers a correlation relationship between the D16 alloy electrical conductivity with overburning induced in it, and oxygen content. The applicability of this method is caused by the method simplicity and a possibility to quantify the defect development in the heat-strengthened deformable aluminum alloys after process heatings. Also this method can be used as an additional research method when metallographic analysis gives no definite answer at identification of early overburning stages.

Keywords: microstructure defects, overburning, deformable aluminum alloys, heat treatment, microstructure analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectral analysis.

Vorob'ev R.A. — Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department materials science, new materials and heat treatment of metals, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minin str., 24), leading researcher of JSC Central Research Institute «Burevestnik» (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Sormovskoe shosse, 1a). E-mail: Linuxjuicy@gmail.com.

Sorokina S.A. — Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department materials science, new materials and heat treatment of metals, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev. E-mail: Rihhi@yandex.ru.

Evstifeeva V.V. — postgraduate student of JSC Central Research Institute «Burevestnik». E-mail: ev_vv@bk.ru.

Citation: Vorob'ev R.A., Sorokina S.A., Evstifeeva V.V. Phase composition of deformable D16 and B95 aluminium alloys with the quantitative assessment of overburning of different stages of development. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 68–78 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-68-78.

Пониженные свойства материалов на алюминиевой основе часто связаны с наличием пережога в структуре. Умение выявлять пережог на ранних стадиях позволяет не пропустить в производство дефектный металл.

Пережог алюминиевых сплавов может возникнуть:

— в слитках: при проведении гомогенизации; при нагреве под горячую пластическую деформацию (ГПД);

— в деформированных полуфабрикатах, термоупрочненных деталях, сварных соединениях: при наличии неравновесного солидуса в процессе деформации; при различных межоперационных и эксплуатационных нагревах (при закалке, сварке, лазерной или электронно-лучевой обработке с оплавлением поверхности).

В зависимости от того, на какой стадии возник дефект, различают пережог гомогенизационный, деформационный, закалочный и др. [1].

Структурные изменения, вызываемые пережогом (оплавление эвтектик и избыточных легкоплавких фаз и последующая кристаллизация оплавленных микрообъемов), сопровождаются развитием пористости, оказывают негативное влияние на физико-химические, механические, технологические свойства [2, 3].

Из-за структурной неоднородности и различия температуры нагрева в одном и том же полуфабрикате может иметь место пережог, соответствующий различным стадиям, — от слабого до сильного.

Начальные стадии пережога полуфабрикатов усиливают чувствительность материала к образованию закалочных трещин, непосредственно после закалки не снижают твердость, но уменьшают ударную вязкость. Более сильный пережог вызывает резкое ухудшение механических свойств (особенно чувствительна к пережогу ударная вязкость), а в отдельных случаях приводит к полному разрушению материала и авариям при работе изделий, работающих как при нормальных, так и криогенных температурах [4].

Пережог любого балла может способствовать возникновению закалочных трещин; сильные стадии оплавления могут привести к появлению пузырей на поверхности полуфабрикатов [5].

Температура начала пережога может изменяться в широких пределах в зависимости от химического состава сплава (всегда) и степени деформации (при ГПД).

Процесс пережога в многокомпонентных сплавах протекает в интервале температур и времени, зависящем от степени отклонения материала от равновесного состояния. Она определяется условиями кристаллизации, степенью деформации, температурой и продолжительностью предшествующих нагревов, характером структуры (рекристаллизованная, нерекристаллизованная), дисперсностью структурных составляющих.

Алюминиевые сплавы разных систем легирования имеют свои особенности начальной стадии

оплавления. Однако в любом случае пережженный металл исправить нельзя, заготовка должна выбраковываться [6].

Пережога в производстве можно избежать правильным назначением температурных интервалов тепловой обработки с учетом химического состава сплава, структурного состояния слитков и полуфабрикатов с последующим осуществлением жесткого контроля их соблюдения.

Контроль полуфабрикатов на пережог может осуществляться несколькими способами, наиболее известными из которых являются: измерение электропроводности, металлографический метод, механические испытания на изгиб, акустические испытания [7, 8].

Измерение электропроводности не выявляет начальные стадии пережога и неприменимо при межоперационных нагревах. Испытания на изгиб также не выявляют начальные стадии, но метод удобен для оперативного контроля и определения верхнего предела температур технологических нагревов для обработки конкретной партии изделий. Акустические испытания по значению коэффициента затухания позволяют выявлять установившуюся стадию пережога, но требуют многочисленных кропотливых измерений [9]. Самым информативным способом контроля любой степени пережога у изделий является металлографический метод, особенно в случае использования для исследования микроскопов с широким диапазоном функций и программным обеспечением, в том числе электронных.

Поскольку всегда существует вероятность отклонений от требуемых параметров обработки, целью настоящего исследования являлась возмож-

ность идентификации (количественной оценки) пережога на любой стадии развития.

Материалы и методика эксперимента

Объектами исследования служили сплавы Д16 и В95, широко применяющиеся для изготовления ответственных деталей [5, 10].

Химический состав сплава Д16, %: 92,4 Al; 0,1 Si; 0,2 Fe; 4,64 Cu; 0,68 Mn; 1,73 Mg; 0,02 Zn; 0,005 Cr; 0,004 Ni; 0,084 Ti; 0,03 V.

Химический состав сплава В95, %: 91,0 Al; 0,02 Si; 0,13 Fe; 1,43 Cu; 0,26 Mn; 1,82 Mg; 5,0 Zn; 0,12 Cr; 0,002 Ni; 0,05 Ti.

Для образцов из этих сплавов, вырезанных из листа, осуществлялась термическая обработка, при которой специально наводился пережог (табл. 1).

Металлографический анализ структур проводился по ГОСТ 27637. В качестве реактива для травления использовалась смесь 5 %-ных спиртовых растворов HNO_3 , HCl , HF в пропорции 1 : 1 : 2 соответственно. Исследование микроструктуры выполнялось по всему полю микрошлифов при увеличениях 200—500 крат.

Фотографии получены методом РЭМ на микроскопе «Vega 3 ХМН» (Tescan, Чехия) с катодом из гексаборида лантана (LaB_6) с термоэмиссией. Изображения регистрировались детектором вторичных электронов при условиях съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, интенсивность пучка электронов 10—13 А, рабочее расстояние 6—22 мм.

Химический состав фаз и структурных составляющих выявляли методом EDS-анализа системой «Standard Aztec Energy/X-act» с базовым без-

Таблица 1
Режимы термической обработки образцов из сплавов Д16 и В95

Марка сплава	Степень развития наводимого дефекта	Закалка в холодную воду от t , °C	Старение (режим)
Д16	Нет пережога	495	Естественное (4 сут)
	Слабый пережог	505	
	Средний пережог	510	
	Сильный пережог	520	
	Сильный пережог	540	
В95	Нет пережога	475	Искусственное (140 °C, 16 ч)
	Сильный пережог	540	

азотным детектором (Oxford Instruments, Германия) с точностью 0,1 мас. %.

Электропроводность определяли многофункциональным вихретоковым прибором МВП-2М (НПЦ «Кропус», г. Ногинск) с погрешностью 0,1 МСм/м.

Результаты работы

Сплав Д16

Металлографическими признаками пережога являются пористость и характерная морфология эвтектик. Шкалы ГОСТ 27637 позволяют только качественно оценить стадию пережога.

Микроструктура термоупрочненного сплава Д16 (без пережога) состоит из α -твердого раствора (светлое поле) и темных включений марганец- и железосодержащих фаз (рис. 1) [11, 12].

Повышение температуры закалки сплава Д16 ведет к появлению в микроструктуре признаков пережога, причем процессу свойственна стадийность развития в зависимости от температуры нагрева. Таким образом, в результате проведенных термических обработок в интервале температур закалки 505–540 °С в сплаве Д16 наведены стадии слабого, среднего и сильного пережога.

Нагрев до 505 °С при закалке образцов приводит к формированию в микроструктуре ранней стадии пережога, характеризующейся следующими признаками (рис. 2):

— прерывистые эвтектические скопления, повторяющие очертания границ отдельных зерен или субзерен; очаги оплавления располагаются преимущественно вблизи строчечных скоплений интерметаллидов;

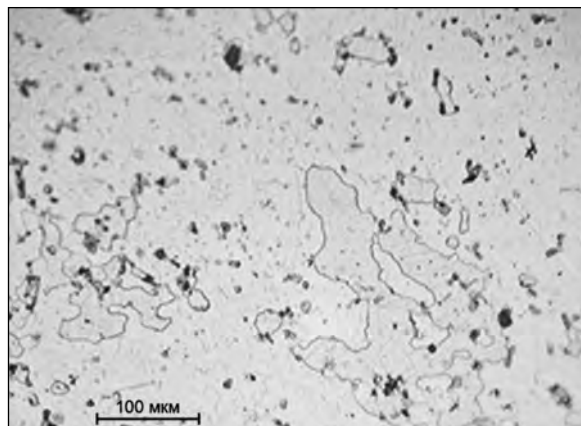


Рис. 1. Микроструктура сплава Д16 после закалки от $t = 495$ °С и естественного старения

— внутризеренные сферические образования (глобулы) с эвтектическим строением по всему сечению или на ободках на их периферии, которые появляются в результате оплавления частиц растворимых фаз, не растворившихся к моменту нагрева до температуры солидуса.

На средней стадии пережога, которая достигается при температуре закалки 510 °С, происходит дальнейшее развитие процессов окисления и оплавления структурных составляющих сплава, в результате чего наблюдаются (рис. 3):

— укрупнение эвтектических скоплений на отдельных участках границ зерен и в их стыках;

— увеличение количества внутризеренных глобул с эвтектическим строением;

— образование пор, расположенных преимущественно в стыках зерен и внутри глобул.

Сильный пережог сплава Д16 возникает при температурах нагрева 520–540 °С. Для микроструктуры на данной стадии характерны следующие признаки:

— почти непрерывная сетка эвтектических выделений различной толщины по границам зерен, образовавшаяся при кристаллизации больших оплавленных объемов металла: крупные глобулы с эвтектическим строением (увеличение размеров), утолщенные образования с эвтектическим строением вокруг и между частиц нерастворимых фаз (рис. 4, 5);

— сферическая непрерывная пористость в местах наибольшего оплавления (увеличение количества и размеров пор).

Кроме вышеперечисленных признаков, пережог может сопровождаться появлением в структуре отдельных, более светлых по сравнению с матричным твердым раствором, рекристаллизованных зерен или части крупных зерен (рис. 5, а).

Известно, что возникновение пережога связано с проникновением кислорода из атмосферы печи в поверхностные слои алюминиевых сплавов, окислением прежде всего границ зерен и образованием с компонентами легкоплавких соединений — эвтектик. Отсюда содержание кислорода в химическом составе алюминиевого сплава может служить количественной оценкой степени пережога.

В данной работе был использован метод EDS-анализа (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения, что позволяет проводить более информативное исследование содер-

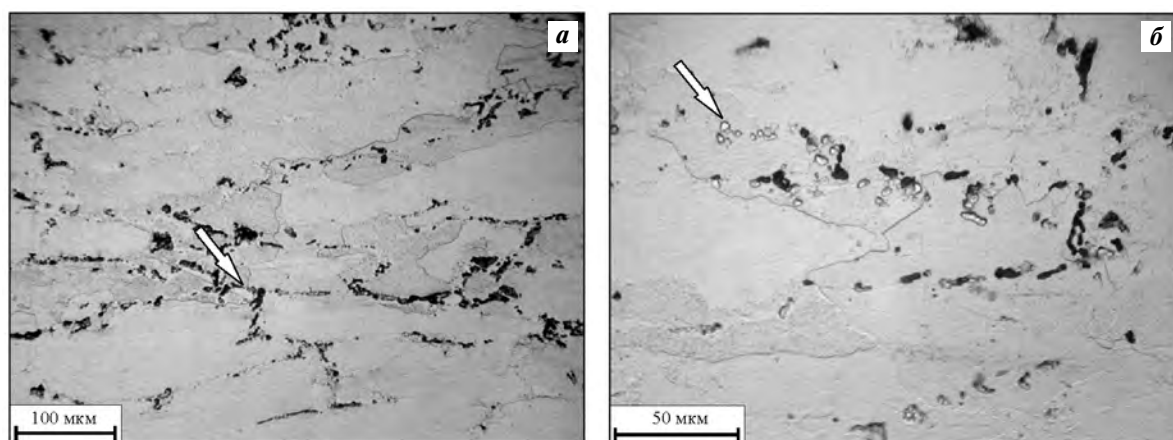


Рис. 2. Слабый пережог в сплаве Д16 после закалки от $t = 505\text{ }^{\circ}\text{C}$

a – эвтектические скопления; *б* – эвтектические глобулы

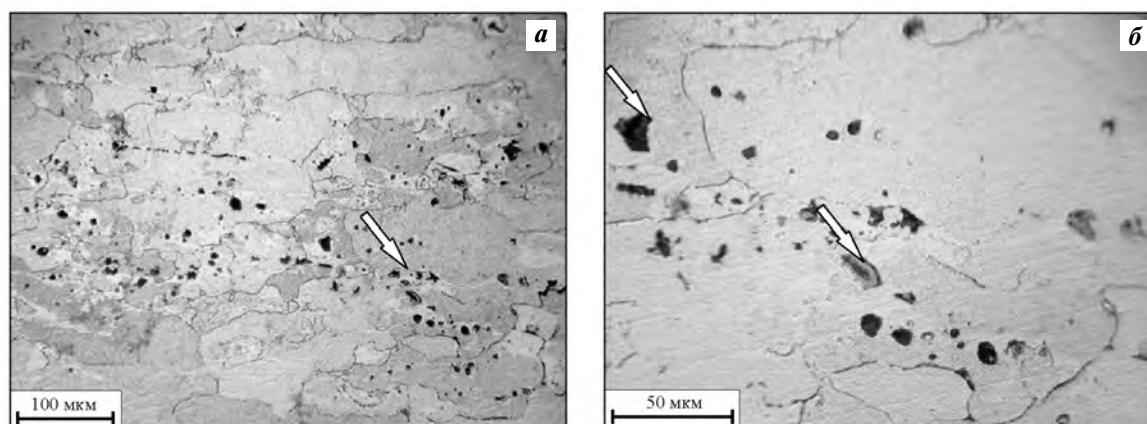


Рис. 3. Средний пережог в сплаве Д16 после закалки от $t = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$

a – эвтектические скопления; *б* – эвтектические глобулы, поры

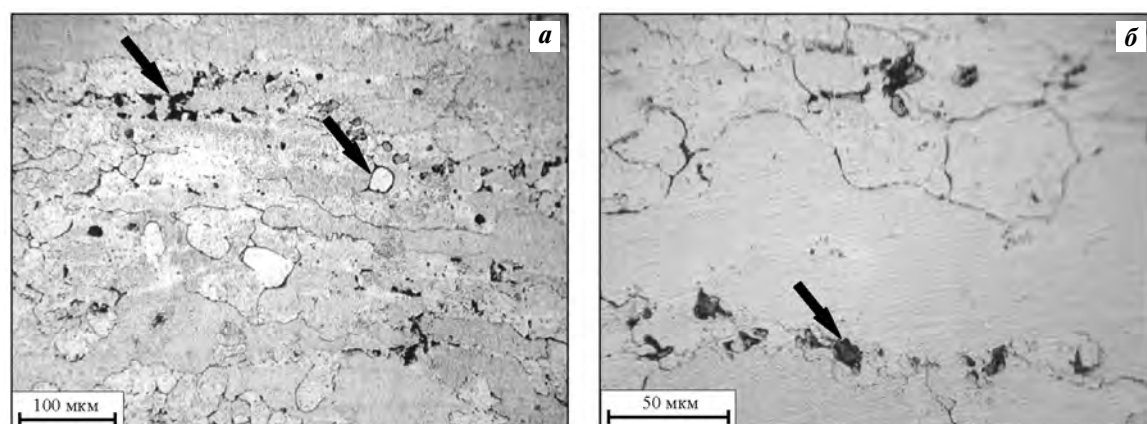


Рис. 4. Сильный пережог в сплаве Д16 после закалки от $t = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$

a – сетка эвтектик, крупные глобулы; *б* – цепочка пор

жания кислорода в малых областях микрошлифа, соизмеримых с размером зерен, и сделать более точное заключение о наличии или отсутствии пережога в сплаве [13, 14].

Метод EDS на образцах из сплава Д16 заключался в определении массовой доли кислорода на фиксированной площади микрошлифа. Экспериментально было выявлено, что 400 мкм^2 — это

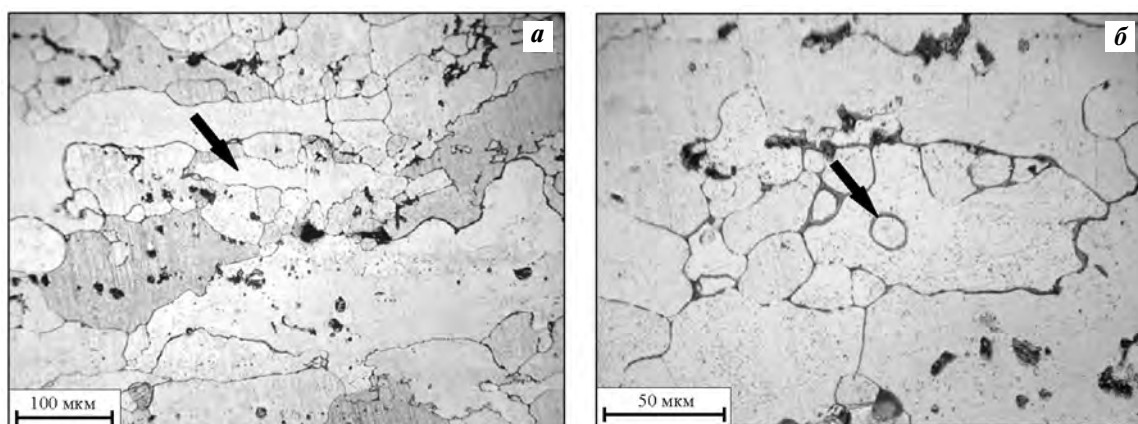


Рис. 5. Сильный пережог в сплаве Д16 после закалки от $t = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$

a — отдельные светлые зерна; *б* — крупные глобулы

Таблица 2

Содержание кислорода и электропроводность сплава Д16 после нагрева до температур выше сольвуса

Температура закалки, $^{\circ}\text{C}$	Содержание кислорода, %	Электропроводность σ , МСм/м	ΔO_2 , %	$\Delta\sigma$, %
495	0,68	18,5	—	—
505	0,77	16,9	13,2	8,6
510	0,88	16,4	29,4	11,4
520	1,01	16,2	48,5	12,4
540	1,02	15,9	50,0	14,0

оптимальная площадь в данном случае. Именно при таких размерах исследуемая область включает в себя все структурные составляющие сплава, границы зерен, а также места оплавления. При увеличении площади исследования EDS-анализ является нечувствительным к изменению содержания кислорода (существенно повышается погрешность измерения), а при ее уменьшении — часть структурных составляющих не попадает в зону анализа (возникают грубые ошибки при определении содержания кислорода в образце).

На образцах после закалки от температур 495 и 505 $^{\circ}\text{C}$ и последующего естественного старения в сплаве Д16 основной структурной составляющей является твердый раствор меди и магния в алюминии и интерметаллидные фазы $\text{S}(\text{Al}_2\text{CuMg})$ и $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ [15, 16]. Очагов оплавления, расположенных вблизи скоплений интерметаллидов, и прерывистых выделений эвтектики визуально не выявляется (рис. 6, *a*, *б*), однако проведенный EDS-анализ показал, что содержание кислорода в

образцах, закаленных от 505 $^{\circ}\text{C}$, возросло с 0,68 до 0,77 %. (табл. 2). Это свидетельствует, что при нагреве до $t = 505\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сплаве начинают развиваться процессы окисления, которые с помощью металлографического метода зафиксировать проблематично.

С повышением температуры закалки содержание кислорода в сплаве продолжает увеличиваться до 1,02 % (см. табл. 2). При этом в интервале температур закалки 505—520 $^{\circ}\text{C}$ процесс окисления наиболее интенсивен, а в интервале 520—540 $^{\circ}\text{C}$ затухает. Выше температуры 505 $^{\circ}\text{C}$ признаки пережога в структуре можно идентифицировать не только с помощью EDS-анализа, но и металлографическим методом [17].

На образцах, закаленных от $t = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$, в микроструктуре наблюдаются тонкие прерывистые выделения эвтектики, проявляющие очертания границ отдельных зерен вблизи интерметаллидной фазы (см. рис. 6, *в*). С повышением температуры нагрева до 520 $^{\circ}\text{C}$ в результате окисления

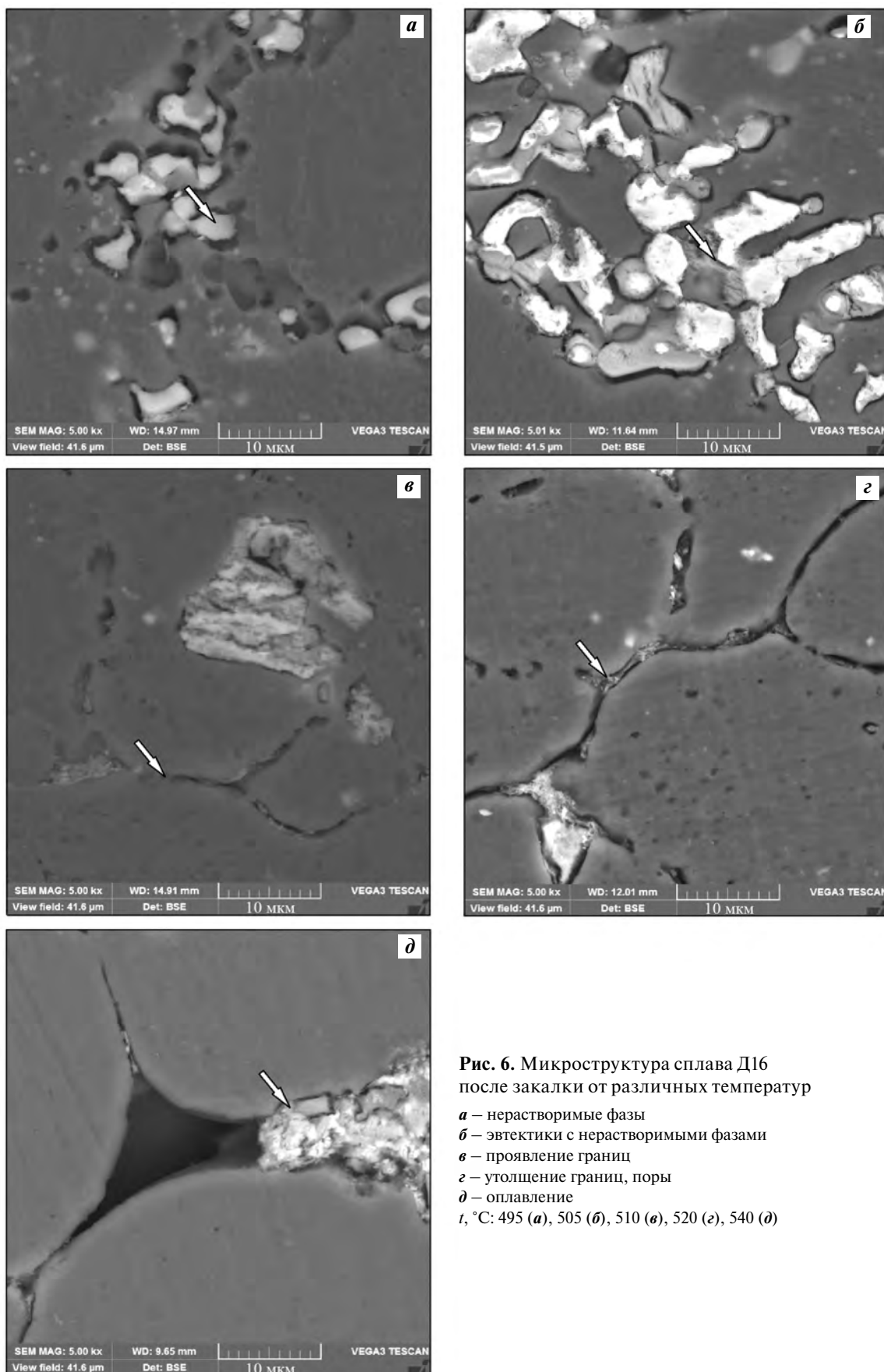


Рис. 6. Микроструктура сплава Д16 после закалки от различных температур

а – нерастворимые фазы
б – эвтектики с нерастворимыми фазами
в – проявление границ
г – утолщение границ, поры
д – оплавление
t, °C: 495 (*а*), 505 (*б*), 510 (*в*), 520 (*г*), 540 (*д*)

происходит заметное утолщение границ зерен, особенно на стыках, в теле зерна формируется пористость.

При температурах закалки 540 °С кроме вышеописанных признаков пережога, спровоцированных интенсивными процессами окисления, в структуре на стыках зерен появляются оплавленные объемы металла.

Развитие пережога ведет не только к увеличению содержания кислорода в составе сплава Д16, но и к снижению его электропроводности [18]. Связь между этими показателями очевидна (рис. 7). Значения σ в состоянии без пережога по сравнению со стадией сильного пережога отличаются на 14 %, содержание O_2 — на 13 % (см. табл. 2). Наиболее интенсивное снижение электропроводности наблюдается сразу же при превышении нормальной температуры закалки сплава Д16 (495 °С) и продолжается до $t = 510$ °С, далее с повышением температуры нагрева до 520–540 °С интенсивность снижается, т.е. предлагаемый метод реагирует на наличие даже слабого пережога в начальной стадии.

Измерение либо электропроводности, либо содержания кислорода до и после термической обработки позволяет идентифицировать пережог в сплаве Д16 без проведения металлографического анализа, что имеет практическую ценность. Ориентируясь на процентное изменение предлагаемых показателей, можно оценить стадию пережога. Например, если содержание кислорода изменилось на 10–15 %, то пережог слабый, на 20–30 % — средний, более 35 % — сильный.

Применимость метода EDS обусловлена простотой методики и возможностью проводить количественную оценку развития дефекта в сплаве Д16 после технологических нагревов. Также данный метод можно использовать как дополнитель-

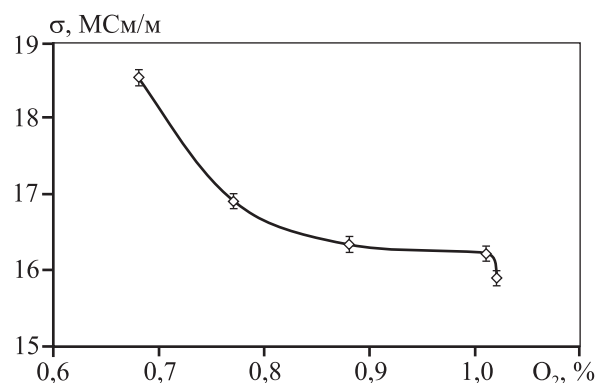


Рис. 7. Связь значений электропроводности сплава Д16 и содержания кислорода в зависимости от степени развития пережога

ный метод исследования в случае, когда металлографический анализ не дает однозначного ответа при выявлении ранних стадий пережога.

Сплав В95

В отличие от Д16 сплав В95 менее склонен к пережогу в связи с более широким интервалом закладочных температур. Образцы из сплава В95 были обработаны по режимам, представленным в табл. 1. Идентификация пережога проводилась так же, как и в сплаве Д16, с помощью EDS-анализа, но определялся не усредненный химический состав на фиксированной площади микрошлифа, а отдельно в каждой структурной составляющей [19, 20].

Известно, что при повышенных температурах обработки и при наличии в атмосфере печи кислорода наиболее легкоплавкие эвтектики (которые обычно располагаются на границах и не содержат Fe, Mn) переходят в жидкое состояние и окисляются, т.е. в сплаве происходит пережог. После кристаллизации состав этих структурных составляющих меняется относительно исход-

Таблица 3

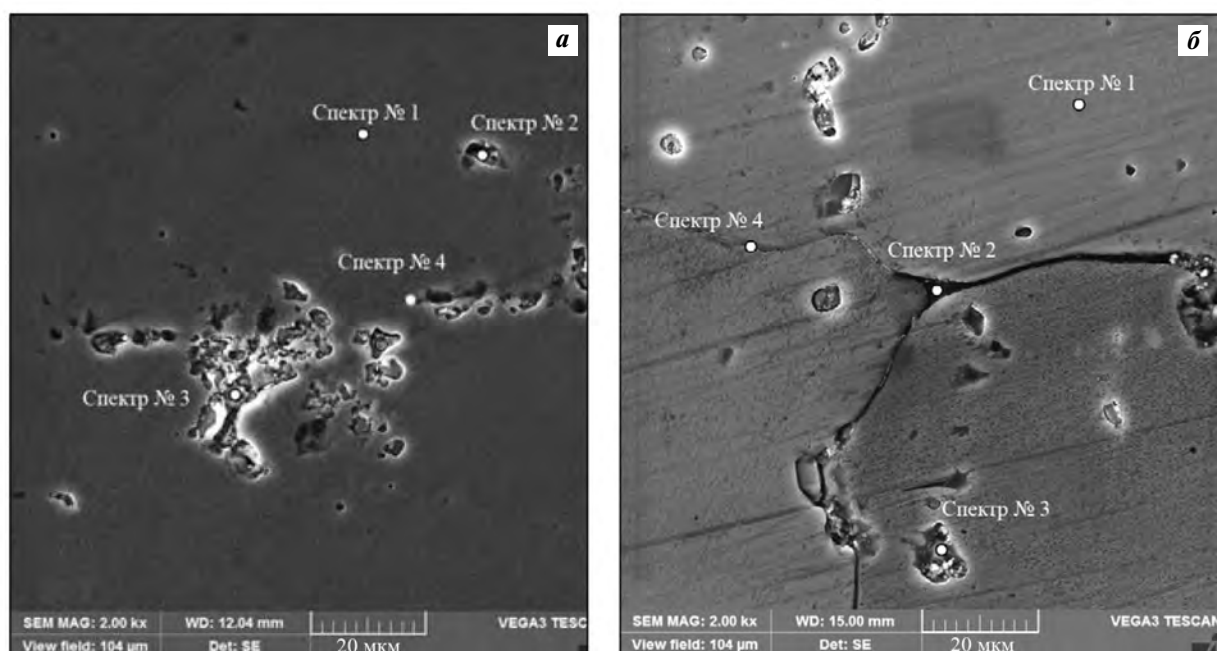
Химический состав структурных составляющих в сплаве В95 без пережога

Спектр	Структурная составляющая	Содержание, мас.%							
		Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Fe	O
1	α -твердый раствор	89,0	2,3	2,3	0,3	—	5,7	—	0,6
2	Упрочняющая S-фаза	89,0	2,5	2,3	0,1	—	5,3	—	0,7
3	Эвтектика Fe-, Mn-содержащая	73,0	9,0	1,1	1,3	0,2	3,9	8,8	2,5
4	Граница зерна	87,4	2,7	2,1	0,4	—	6,6	—	0,9

Таблица 4

Химический состав структурных составляющих в сплаве В95 после пережога

Спектр	Структурная составляющая	Содержание, мас. %							
		Al	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	Fe	O
1	α -твердый раствор	88,7	2,2	2,4	0,2	—	6,0	—	0,5
2	Эвтектика без Fe, Mn	66,3	12,7	1,7	—	3,2	3,4	—	12,7
3	Эвтектика Fe-, Mn-содержащая	51,1	29,0	0,7	2,1	0,4	2,9	10,3	3,5
4	Граница зерна	88,3	2,4	2,4	0,2	—	6,0	—	0,7

**Рис. 8.** Структура сплава В95*а* — без пережога; *б* — с пережогом

ного, что и можно зарегистрировать с помощью EDS-анализа.

В микроструктуре сплава В95 встречаются следующие упрочняющие фазы: $S(Al_2CuMg)$, $MgZn_4$ и $T(Cu_2Mg_4Zn_3)$, а также нерастворимые железистые и марганцовистые фазы, входящие в неравновесные эвтектики сложного состава типа $Al(MnFeCr)$ $CuZn$ и Al_7Cu_2Fe . Вышеперечисленные структурные составляющие могут находиться как внутри зерен, так и на их границах [6, 21].

Основой сплава В95 является α -твердый раствор легирующих элементов (Cu, Mg, Mn, Zn) в алюминии (содержание Al достигает 89 %), что отражено в составе спектра 1 (табл. 3, 4), причем хи-

мический состав спектров α -твердого раствора на образцах с исходной удовлетворительной структурой и с наведенным пережогом по содержанию кислорода не отличается.

В сплаве без пережога (рис. 8, *а*) количество кислорода в упрочняющих фазах и на границах зерна (спектры 2, 4 в табл. 3) отличается от основы в пределах 0,6—0,9 %, нерастворимые эвтектики (спектр 3 в табл. 3) содержат максимальное количество кислорода.

В сплаве с пережогом выявляются границы зерна (рис. 8, *б*), имеющие различную толщину и цвет от светло-серого до черного. Светлая граница зерна (спектр 4 в табл. 4) не окислена, так как ко-

личество кислорода незначительно отличается от основы (спектр 1 в табл. 4).

На утолщении границы черного цвета (спектр 2 в табл. 4) количество кислорода в 25 раз больше, чем в α -твердом растворе, — признак пережога в связи с присутствием легкоплавкой структурной составляющей.

Fe-, Mn-содержащая структурная составляющая (спектр 3 в табл. 4) имеет повышенное содержание кислорода по сравнению с подобной в сплаве без пережога (спектр 3 в табл. 3), что говорит о том, что процессы окисления начались и в тугоплавких фазах внутри зерна.

Таким образом, показано, что тело и граница зерна, свободные от присутствия других фаз, у сплава В95 практически не склонны к пережогу в пределах $t = 475\div 540$ °С; в эвтектиках, содержащих железо и марганец, содержание кислорода увеличено в 1,4 раза; наиболее чувствительны к пережогу легкоплавкие эвтектики, в которых доля кислорода повышена в 18 раз.

Вероятно, наличие в химическом составе переходных металлов уменьшает склонность к пережогу. Технологии обработки, связанные с высокими температурами, должны протекать в условиях, максимально приближенных к равновесным.

Выводы

1. Установлено, что метод EDS позволяет выявить изменения химического состава элементов структуры алюминиевых сплавов Д16 и В95 и по содержанию кислорода количественно идентифицировать стадию пережога.

2. Показано, что электропроводность, определенная вихретоковым методом, является характеристикой, чувствительной к изменению содержания кислорода в алюминиевом сплаве Д16, и позволяет количественно идентифицировать стадию развития пережога без проведения металлографического анализа.

3. Выявлены структурные составляющие сплава В95, окисляющиеся в первую очередь и определяющие его склонность к пережогу. Наиболее чувствительными к высоким температурам являются эвтектики, представляющие композицию Al—Cu—Zn—Cr—Mg, содержащие после наведенного пережога в 25 раз больше кислорода.

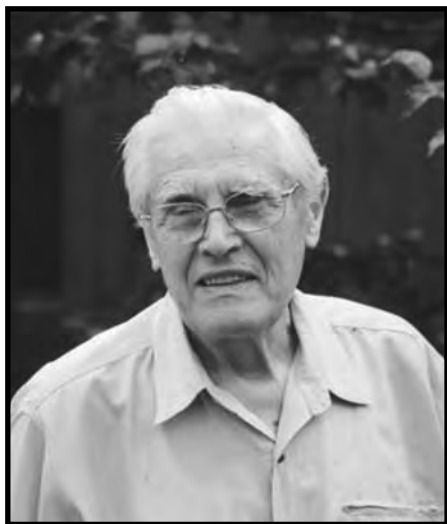
Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-6069.2018.8.

Литература/ References

1. *Мальцев М.В.* Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.
Mal'tsev M.V. The metallography of industrial nonferrous metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, 1970 (In Russ.).
2. *Shi Xing Zhang, Shao Min Qu.* Influence of overburning on microstructure and property of 6061 aluminum alloy. *Adv. Mater. Res. A.* 2012. Vol. 476—478. P. 118—121.
3. *Jingtao Han, Xianghua Liu, Zhengyi Jiang.* Influence of overburning on microstructure and property of 2024 aluminum alloy. *Adv. Mater. Res. A.* 2014. Vol. 941—944. P. 3—7.
4. *Miller W.S., Zhuang L., Bottema J., Wittebrood A.J., De Smet P., Haszler A., Vieregge A.* Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 280. P. 37—49.
5. *Алиева С.Г.* Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник. М.: Металлургия, 1984.
Alieva S.G. Industrial aluminum alloys: Reference. Moscow: Metallurgiya, 1984 (In Russ.).
6. *Hatch J.E.* Aluminum properties and physical metallurgy. ASM International, 1984.
7. *Двоеглазов Г.А.* Материаловедение. Ростов-на-Дону: Феникс, 2015.
Dvoeglazov G.A. Materials science. Rostov-on-Don: Feniks, 2015 (In Russ.).
8. *Нигалатий В.Д., Погребняк И.Ф., Шарко А.В.* Закономерности взаимосвязи физико-механических свойств с технологическими параметрами алюминиевых сплавов. *Наук. вісн. Херсон. держ. морс. акад.* 2014. No. 2. С. 173—178.
Nigalatii V.D., Pogrebnyak I.F., Shariko A.V. Regularities of interrelation of physical and mechanical properties with technological parameters of aluminum alloys. *Naukovii visnik Hersons'koi derzhavnoi mors'koi akademii.* 2014. No. 2. P. 173—178 (In Ukr.).
9. *Белецкий В.М.* Алюминиевые сплавы: Справочник. Киев: КОМИНТЕХ, 2005.
Beletskii V.M. Aluminum alloy: Reference. Kiev: KOMINTEKh, 2005 (In Russ.).
10. *Новиков И.И., Строганов Г.В., Новиков А.И.* Металловедение, термообработка и рентгенография. М.: МИСиС, 1994.
Novikov I.I., Stroganov G.B., Novikov A.I. Metallurgy, heat treatment and radiography. Moscow: MISIS, 1994 (In Russ.).
11. *Davis J.R.* Alloying: understanding the basics. ASM International, 2001.

12. Колобнев Н.И. Начальные стадии пережога в полуфабрикатах из сплава Д16. *Технол. легких сплавов*. 1996. No. 6. С. 3—40.
Kolobnev N.I. Initial stages of burnout in semi-finished products of alloy D16. *Light Alloy Technol.* 1996. No. 6. P. 37—40 (In Russ.).
13. Goodhew P.J., Humphreys J., Beanland R. Electron microscopy and analysis. 3-rd ed. Taylor & Francis, 2001.
14. Goidstein J.I. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Kluwer Acad./Plenum Publ., 2003.
15. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979.
Fridlyander I.N. Aluminum deformable structural alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
16. Mondolfo L.F. Metallography of aluminum alloys. Johnson Press, 2007.
17. Vander Voort G.F. Metallography, principles and practice. ASM International, 1999.
18. Olafsson P., Sandstrom R., Karlsson A. Electrical conductivity of aluminum alloys materials. *Sci. Forum. A*. 1996. Vol. 217—222. P. 981—986.
19. Hawkes P., Spence J. Science of microscopy. Vol. 1. Springer Science + Business Media, 2007.
20. Reichelt R. Scanning electron microscopy. Springer Science + Business Media, 2007.
21. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2009.
Belov N.A. Phase composition of aluminum alloys. Moscow.: MISIS, 2009 (In Russ.).

ПАМЯТИ МИХАИЛА ВЛАДИМИРОВИЧА ПИКУНОВА



27 ноября 2019 г. на 92-м году жизни скончался выдающийся ученый, высококвалифицированный педагог, вклад которого в развитие российской науки и высшего образования неоценим, профессор, доктор технических наук, кавалер орденов Ленина и «Знак Почета», лауреат Государственной премии РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ Михаил Владимирович Пикунов.

Михаил Владимирович в 1951 г. окончил Московский институт цветных металлов и золота по специальности «Литейное производство», а в 1955 г. защитил кандидатскую диссертацию под руководством проф. А.Г. Спасского. В 1960–1977 гг. он работал в институте Гиредмет, где руководил исследованиями в области выращивания монокристаллов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, ванадия, ниобия и др.). В 1973 г. состоялась защита его докторской диссертации. Михаил Владимирович участвовал в работах по совершенствованию производства литых мо-

нокристаллических магнитов на основе оригинальных теоретических разработок, занимался разработкой теоретических основ частично неравновесной кристаллизации сплавов, проблемами связи микроструктуры сплавов с условиями затвердевания отливок, исследованием особенности формирования структуры литейных сплавов с легкоплавкими примесями.

С 1977 г. Михаил Владимирович работал в МИСиС на кафедре технологии литейных процессов (сейчас это кафедра литейных технологий и художественной обработки материалов). Он читал лекции по специальным учебным курсам «Теория литейных процессов», «Кристаллизация тройных сплавов», вел активную научную и исследовательскую работу. Его учениками защищены 22 кандидатских и докторских диссертации. За долгую жизнь М.В. Пикунов опубликовал очень много статей, а также учебников, учебных пособий и монографий (более 200 наименований), по которым учатся студенты и аспиранты во многих вузах страны и за рубежом.

Михаил Владимирович стоял у истоков создания московской редакции журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», более 20 лет курируя раздел «Литейное производство», и все эти годы был активным членом редколлегии журнала.

Память о Михаиле Владимировиче Пикунове будет жить в его многочисленных учениках, работающих по всему миру и продолжающих развивать его идеи.

Вышел в свет учебник **«Твердые сплавы»** (авторы: Панов В.С., Коняшин И.Ю, Левашов Е.А., Зайцев А.А.) – издательский дом НИТУ «МИСиС», 2019 г., 398 с.

Даны современные представления о теории и практике твердых сплавов, рассмотрены общие и специальные вопросы технологии производства современных спеченных твердых сплавов, их структурные особенности и свойства. Изложены физико-химические основы получения материалов нового поколения, в том числе наноструктурированных, иерархических, функционально-градиентных твердых сплавов. Освещены технологические процессы получения исходных порошков карбидов, твердосплавных смесей и изделий из них, а также методы контроля полуфабрикатов и готовых изделий. Проанализированы фундаментальные основы металловедения, особенности формирования структуры твердых сплавов, технологии нанесения износостойких покрытий. Даны области применения твердых сплавов в различных отраслях промышленности.

Заказать учебник можно по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, издательский дом НИТУ «МИСиС», а также по телефонам: (495) 638-44-16, (495) 638-44-43.

Уважаемые подписчики!

Издательство ООО «Калвис» сообщает, что со второго полугодия 2020 г. оно выходит из каталога агентства «Роспечать» «Газеты. Журналы» и объединенного каталога «Пресса России».

Вы можете подписаться на журналы издательства: «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Экология и промышленность России» и «Катализ в промышленности» в печатной и электронной формах:

- через редакцию, отправив заявку на e-mail: podpiska@kalvis.ru; info@kalvis.ru
- через агентство «Урал-Пресс» (www.ural-press.ru)



ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вузов, РАН, отраслевых институтов, производственных объединений и компаний России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые оригинальные результаты, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам:

- Процессы получения и свойства порошков
- Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
- Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы
- Пористые материалы и биоматериалы
- Материалы и покрытия, получаемые методами аддитивных технологий
- Модифицирование поверхности, в том числе пучками заряженных частиц, потоками фотонов и плазмы
- Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия
- Применение порошковых материалов и функциональных покрытий



Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». Издание ориентировано на широкий круг читателей — металлургов, материаловедов, физиков, химиков. В редакционную коллегию входят ведущие отечественные и зарубежные ученые в области порошковой металлургии, инженерии поверхности, наноматериалов и нанотехнологий. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новых разработок по этим важнейшим научно-техническим направлениям, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег.

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМ и ФП»

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.powder.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 3 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис»

В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misis.ru
http://www.cvmets.misis.ru/jour

Администрация изд-ва «Калвис»

Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru

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

